

鉄と鉛—亜鉛融液との反応

若松 良徳*・榊本 弘人*²・下崎 敏唯*³・大西 正巳*

Reaction between Iron and Molten Pb-Zn

Yoshinori WAKAMATSU, Hirohito MASUMOTO, Toshitada SHIMOZAKI and Masami ONISHI

Synopsis : Formation and growth kinetics of Fe-Zn intermetallic phases on surfaces of Fe specimens in molten Pb containing 10 mass% Zn at 613 to 693 K were investigated. ξ phase layer was first formed on the surface and then palisade δ_1 , Γ , Γ_1 and compact δ_1 phase layers were formed successively with the lapse of annealing time. Incubation times of these phases decrease with an increase in temperature. Growth of the intermetallic phases does not follow the parabolic rate law, although their thickness increases with annealing time. The formation order, incubation times and growth kinetics of the intermetallic phases are much the same as those in Fe-Zn diffusion couple. The reason why such a result was obtained can be explained on the basis of the local equilibrium concept in reactive diffusion, because value of Zn chemical potential in the molten Pb-Zn is nearly equal to that in solid Zn.

Key words : low carbon steel ; protective coating ; hot dipping ; Pb-Zn melt ; Fe-Zn alloy layer ; formation process ; growth kinetics.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板をプレス加工したときに生じるめっき層の粉状の剥離はパウダリング^{1)~5)}、鱗片状の剥離はフレーキング^{5)~7)}と称されている。前者はめっき層表面が δ_1 相、後者は ξ 相から成る合金化溶融亜鉛めっき鋼板をそれぞれ圧縮および摺動変形したときに生じ^{4)~9)}、めっき層の剥離は素地に接した脆い Γ 層あるいは素地との界面を起点として伝播する^{3)~6)8)}ことが知られている。

めっき層の剥離のしやすさや形式がめっき層の組織^{2)~9)}、厚さ⁷⁾⁸⁾¹⁰⁾¹¹⁾およびFe含有率^{5)6)9)~11)}によって異なるので、剥離に及ぼす製造条件、すなわち鋼板の組成⁴⁾¹²⁾、溶融Znめっき浴の温度やAl濃度²⁾⁶⁾¹²⁾、合金化温度や時間^{2)~6)11)12)}、合金化後の冷却速度³⁾などの影響が種々検討されてきた。しかし、表面までめっき層を合金化してZn層(η 相)を消失させれば、Fe濃度の高い合金相が成長しやすい¹³⁾¹⁴⁾ので、溶融Znめっき後に加熱するという現行の合金化処理の方法では、 Γ 層の存在しないめっき層を得ることが困難であるように考えられる。

これまでに著者らは、Fe-Zn拡散対を加熱すると、 ξ 、 δ_1 、 Γ および Γ_1 相の順に合金相が逐次形成する¹⁵⁾¹⁶⁾ことを明らかにした。また、PbはFeと反応せず、Pb融液にFeはほとんど溶解しないので、CrやNiを添加したPb融液中でFeを加熱すると、その表面にPbを含まないFeとCrやNiの合金層が拡散形成することを報告¹⁷⁾¹⁸⁾した。

Pb融液を拡散浸透元素の移送媒体とする上記の方法は、従来の拡散浸透法にはない利点を有する。その一つは浸透元素によっては、その純融液に浸漬したときと同様の合金層がその融点以下の温度で得られる点であり、Znについても同様の結果が期待できる。Znについてのこの方法が合金化溶融Znめっき鋼板の製造に直接応用できるか否か明らかなでないが、種々の方法におけるFe-Zn合金層の形成反応を調べることは合金化溶融Znめっき鋼板の製造技術の発展につながるとの観点から、本研究ではPb-Zn融液中におけるFeの合金層形成反応をZnの融点以下の温度について調べ、Fe-Zn拡散対の結果と比較した。

2. 実験方法

Table 1に示す組成を有する冷間圧延鋼板(厚さ2 mm)を8 mm × 8 mmの寸法に切断し、鏡面に仕上げた後、脱脂してFe試料とした。Pb-Zn融液の作製には純度が99.9 mass%のPb塊とZn片を用い、Pb塊の量を18 g、Zn片の量はZnの融点におけるPb融液中のZnの溶解度2 mass%¹⁹⁾よりもかなり多い2 gとした。

Table 1. Chemical composition of iron specimens used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Fe
0.0033	0.012	0.16	0.006	0.003	0.018	0.0024	bal.

平成5年7月22日受付 平成5年11月12日受理 (Received on July 22, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993)

* 九州工業大学工学部 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

* 2 九州工業大学大学院生(現:住友金属工業(株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 3 九州工業大学機器分析センター (Center for Instrumental Analysis, Kyushu Institute of Technology)

Fe試料をPb-Zn融液中で加熱する際には、既報¹⁷⁾¹⁸⁾と同様に内部を約0.005Paの真空にした内径14mm、長さ130~150mmの石英カプセルを使用した。まず、(1)石英カプセルに挿入した外径10mm、長さ約70mmの中空石英管の下がPb塊とZn片、上がFe試料とした状態で加熱してPb融液にZnを溶解させた後、(2)石英カプセルの天地を逆にして加熱した。天地を逆にすると、Pb-Zn融液が落下するので、落下したPb-Zn融液にFe試料が浸される。加熱後は、再び石英カプセルの天地を逆にしてPb-Zn融液からFe試料を取り出し、カプセルを水中に浸漬して冷却した。(2)の加熱は613~693Kで1.8~176.4ks行い、(1)の加熱は(2)と同じ温度で1.2ks行った。なお、重力によってPb-Zn融液の濃度が不均一になる可能性があるため、(2)の加熱に際しては、カプセルを毎秒1.5回の割合で上下方向に約20mm振動させた。

加熱後のFe試料については、8mm×8mmの面の中央を垂直に切断し、その断面における合金層の組織と厚さを光学顕微鏡で調べた。組織観察のための腐食液にはHNO₃が3%のナイトール溶液を用い、厚さは接眼マイクロメータで測定した。また、一部の試料については、合金層断面のFeK α 線強度をEPMAで測定し、6種類のFe-Zn標準試料(0, 5.9, 7.3, 8.4, 28および100mass%Fe)から得た下式を用いてFe濃度(W/mass%)に換算した。

$$W = -3.99536 \times 10^{-5} R^3 + 6.89212 \times 10^{-3} R^2 + 0.707035 R + 0.33216 \dots \dots \dots (1)$$

ただし、Rは純Feを100%としたときのFeK α 線の相対強度である。

3. 実験結果

3.1 合金層の組織

613KのPb-Zn融液中で種々の時間加熱したFe試料断面の顕微鏡組織をFig. 1に示す。いずれも、下部が素地であり、上部の斑に見える層は微量のZnを含むPbである。このPbの層は試料をPb-Zn融液から取り出すときに融液の一部が付着したものであり、厚さにはかなりのばらつき(10~100 μ m程度)が認められたが、すべての試料に見られた。加熱時間が1.8ksの(a)では、Fe素地上に10 μ m前後の厚さを有する合金層が存在し、合金層中には白い粒状物が見受けられる。後述のEPMAによる濃度分析の結果から、白い粒状物は δ_1 相であり、 δ_1 相の周囲の合金層は ζ 相であることがわかった。既報¹⁵⁾¹⁶⁾のFe-Zn拡散対では、まずFeとZnとの間に層状の ζ 相が形成し、その後 δ_1 相が ζ 層中に粒状に出現したので、本実験においても $\zeta \rightarrow \delta_1$ の順に相形成が進行したものと考えられる。加熱時間が長くなると、 δ_1 粒は数を増すとともに、横方向に互いに連結して層状に成長し、やがて ζ 相が2層に分断された。加熱時間が8.1ksの(b)はこの段階の組織を示している。分断されたFe側の ζ 層は厚さが薄く、相の同定が

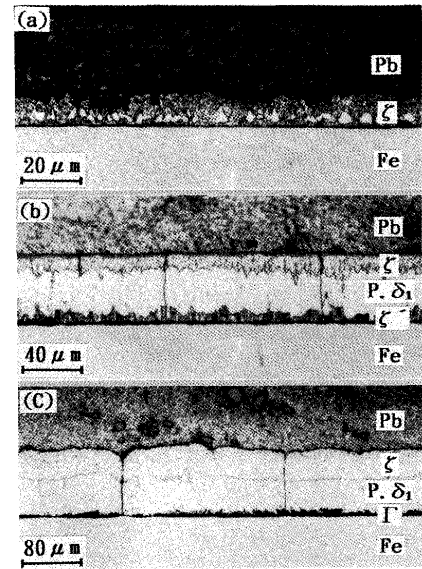


Fig. 1. Photomicrographs of cross sections of Fe specimens annealed in molten Pb containing 10 mass% Zn at 613 K for (a)1.8, (b)8.1 and (c) 57.6ks.

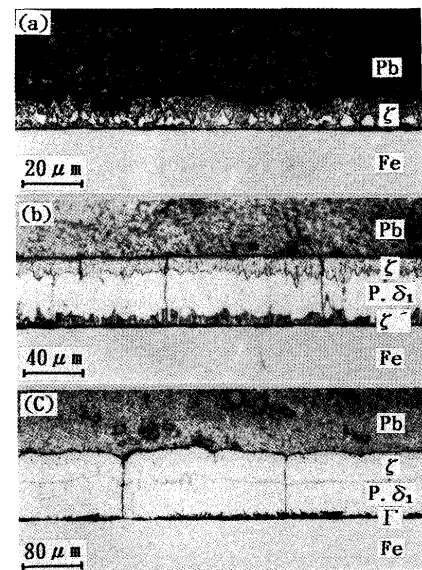


Fig. 2. Photomicrographs of cross sections of Fe specimens annealed in molten Pb containing 10 mass% Zn at 653 K for (a)3.6, (b)22.5 and (c)90ks.

困難なために ζ 相の結晶構造を保持しているか否か明らかでないが、既報¹⁵⁾¹⁶⁾に従ってこの層を ζ 層と称することにする。57.6ks加熱の(c)の合金層についても、3層見受けられるが、(c)のFe素地側の黒く見える層は Γ 相である。 ζ 層は、 Γ 層が ζ /Fe界面に出現した後、次第に厚さが薄くなり、やがて消失した。

Fig. 2は653Kで種々の時間加熱したときの結果である。加熱温度が高いためか、この場合の合金層は(a)の3.6ks加熱の段階で、 Γ 、 δ_1 および ζ の3層となった。おそらく、この場合も613K加熱のFig. 1と同様の過程を経て相形成が進

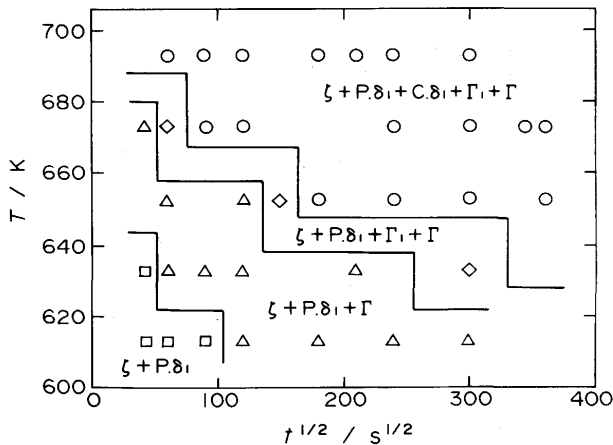


Fig. 3. Classification of microstructures of Fe-Zn alloy layers formed on surfaces of Fe specimens in molten Pb containing 10 mass% Zn.

行したものと考えられるが、それらの過程は出現時間が速いため、観察できなかった。22.5ks加熱の(b)に見られる Γ 層と δ_1 層との間の厚さの薄い、白い層は Γ_1 相¹⁴⁾である。この段階の δ_1 相は柵状組織のpalisade δ_1 (P. δ_1)一層で構成されているのに対し、その後(c)に見られるように、P. δ_1 層と Γ_1 層との間に無地組織のcompact δ_1 (C. δ_1)層が出現した。

Fig. 3は合金層の組織と加熱時間 t との関係を種々の温度 T について示したものである。 ζ 層中に粒状に出現した段階の δ_1 相には柵状組織が認められず、 Γ_1 層が出現する前の δ_1 層は柵状組織が鮮明でないが、C. δ_1 層が出現する前の δ_1 層はすべてP. δ_1 層として示した。また、合金層が ζ' 、P. δ_1 および ζ 層からなる場合および ζ 層中に δ_1 相が粒状に出現した段階は $\zeta + P. \delta_1$ の範囲に含めた。これより、加熱温度が高いと、相形成の進行が速いことがわかる。

3・2 合金層の濃度

Fig. 1の3種類の試料について、合金層断面のFe濃度をEPMAで線分析したときの結果をFig. 4に示す。線分析は

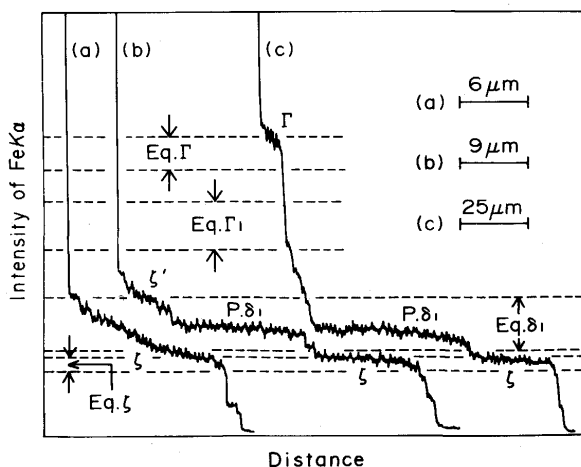


Fig. 4. EPMA line analysis for cross sections of Fe specimens annealed in molten Pb containing 10 mass% Zn at 613 K for (a)1.8, (b)8.1 and (c) 57.6ks.

Fe素地から表面に向けて行い、Fig. 1 (a)の試料については、粒状 δ_1 相が存在しない箇所を測定した。図中の4組の破線は平衡状態図²⁰⁾と式(1)から求めた613Kにおける合金相の組成範囲を示し、素地部の線分析結果は省略した。曲線(a)から、 δ_1 相によって分断される前の ζ 層は素地側界面のFe濃度が平衡組成と比べて著しく高いことがわかる。粒状 δ_1 相が素地と ζ 層との界面ではなく、 ζ 層中に出現したのは、おそらく ζ 層が δ_1 相の組成範囲をも含む非平衡な濃度を有しているためと考えられる。曲線(c)に見られるように、 Γ 層が出現して ζ' 層が消失した段階のP. δ_1 層については、 Γ 層に接した領域の濃度分布の勾配が異常に大きいという結果が得られた。

Fig. 5はFig. 2に示した3種類の試料をEPMAで線分析したときの結果であり、曲線(c)に付した矢印はC. δ_1 層とP. δ_1 層の境界を示す。Feと溶解Znとの反応では、C. δ_1 層とP. δ_1 層の濃度が不連続であるかのような濃度分布を生じる²¹⁾こと

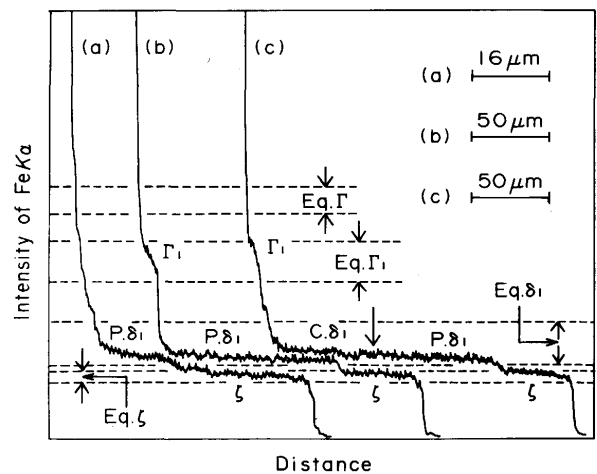


Fig. 5. EPMA line analysis for cross sections of Fe specimens annealed in molten Pb containing 10 mass% Zn at 653 K for (a)3.6, (b)22.5 and (c)90ks.

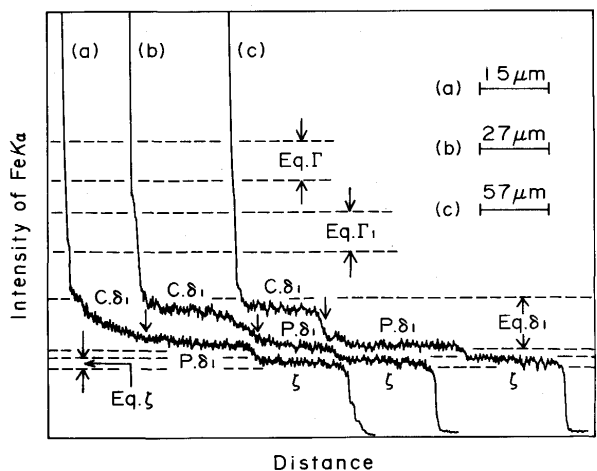


Fig. 6. EPMA line analysis for cross sections of Fe specimens annealed in molten Pb containing 10 mass% Zn at 693 K for (a)3.6, (b)14.4 and (c)57.6ks.

が知られているが、653K加熱の場合はそのような結果が得られなかった。Fig. 2 (b)の Γ 層とP. δ_1 層の間の厚さの薄い、白く見える層は Γ_1 相であることが曲線(b)からわかる。なお、 Γ 層については、厚さが薄いために、いずれの線分析曲線にも現れていない。

Fig. 6は693Kで加熱した加熱時間の異なる3種類の試料についての線分析結果であり、ここでもC. δ_1 層とP. δ_1 層の境界を矢印で示した。3.6ks加熱の(a)ではC. δ_1 層からP. δ_1 層にかけてFe濃度が連続的に推移しているのに対し、14.4ks加熱の(b)ではP. δ_1 層近くのC. δ_1 層のFe濃度が増加し、57.6ks加熱の(c)では両 δ_1 層のFe濃度が不連続であるかのような濃度分布を生じている。

C. δ_1 層とP. δ_1 層については、組織や化学的性質が異なり、微小硬度の値も層境界で急変するので、別の相であるとする報告²²⁾も存在するが、X線回折の結果から同一相²³⁾と見なされている。したがって、濃度分布が両 δ_1 層の境界で不連続のように見えるFig. 6の(c)の結果については、既報²⁴⁾で詳述したように、 δ_1 相の相互拡散係数の濃度依存性²⁵⁾に基づく可能性が強い。また、ある程度時間を経ないと、このような結果が現れない理由については、Fig. 4の曲線(b)に見られるように、 ζ 層中に形成された段階の δ_1 相は濃度範囲が狭いので、 δ_1 相の濃度がほぼ平衡組成になり、濃度分布が定常状態に達するのに時間を要するため、言い換えれば相形成の遅れの影響が長時間まで持続するためと考えられる。

3・3 合金相の厚さ

613K加熱で形成した ζ , P. δ_1 および Γ 層ならびに合金層全体の厚さ W と加熱時間 t の平方根との関係をFig. 7に示す。破線は613KにおけるFe-Zn拡散対の結果¹⁶⁾であり、縦軸に平行な点線 t_1 および t_2 はそれぞれFe-Zn拡散対で得られたP. δ_1 および Γ 層の出現時間、 t_3 は同じくP. δ_1 層の成長速度が増

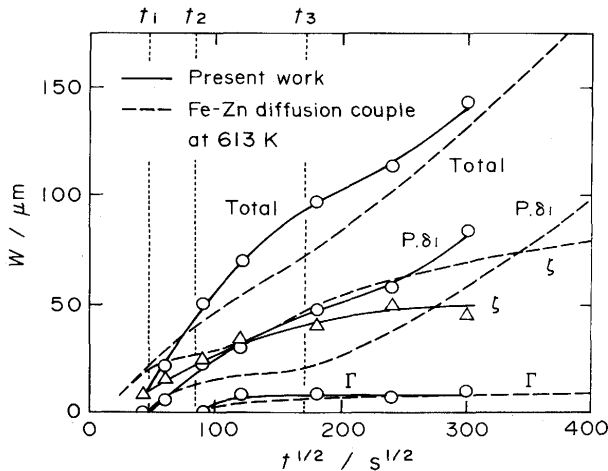


Fig. 7. Relationship between thickness of Fe-Zn intermetallic phase layers and annealing time at 613 K. t_1 and t_2 represent formation times of P. δ_1 and Γ layers, respectively and t_3 beginning time of 1st rapid growth of P. δ_1 layer in Fe-Zn diffusion couple.

大し始める時間である。合金相の厚さをFe-Zn拡散対の結果と比較すると、 ζ 層は薄く、P. δ_1 層は若干厚いが、本実験においても t_1 および t_2 付近でそれぞれP. δ_1 層と Γ 層が出現し、40 ks ($\sqrt{t}=200\text{s}^{1/2}$) 付近からP. δ_1 層の成長速度が増大し始めている。

Fig. 8は加熱温度が653Kのときの合金相の厚さ W と加熱時間 t との関係を示す。 Γ と Γ_1 層については、ともに厚さが薄く、層境界が波打っているために、それぞれを区別して測定することが困難であったので、両層の合計厚さを示した。 t_4 はFe-Zn拡散対で得られたC. δ_1 層の出現時間である。本実験においても、 t_4 付近でC. δ_1 層が出現し、Fe-Zn拡散対の場合と形状が良く似た層成長曲線が得られている。いずれの合金相についても、厚さと加熱時間の平方根との間に原点を通る直線関係が認められないので、層成長は放物線則に従わないことがわかる。

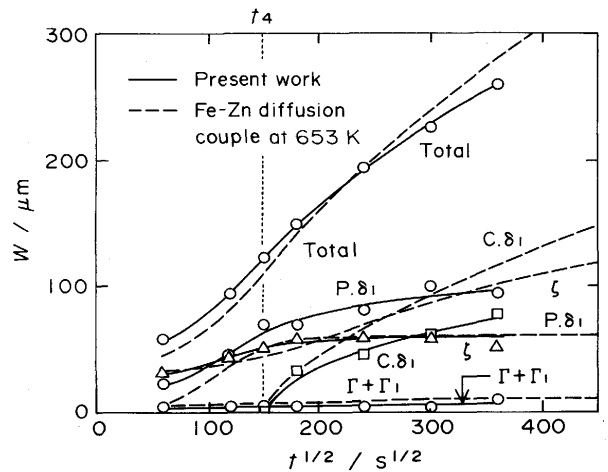


Fig. 8. Relationship between thickness of Fe-Zn intermetallic phase layers and annealing time at 653 K. t_4 represents formation time of C. δ_1 layer in Fe-Zn diffusion couple.

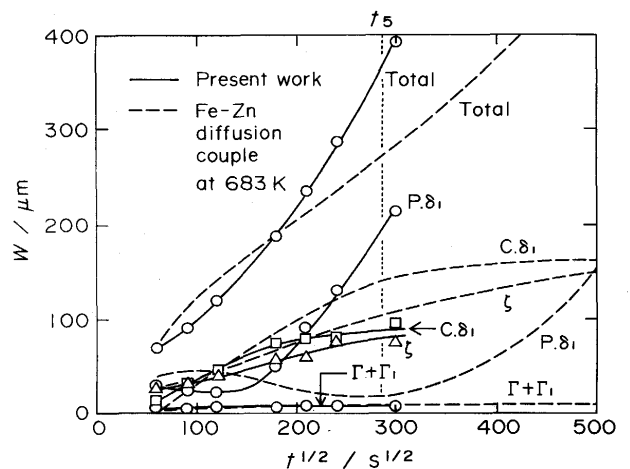


Fig. 9. Relationship between thickness of Fe-Zn intermetallic phase layers and annealing time at 693 K. t_5 represents beginning time of 2nd rapid growth of P. δ_1 layer in Fe-Zn diffusion couple.

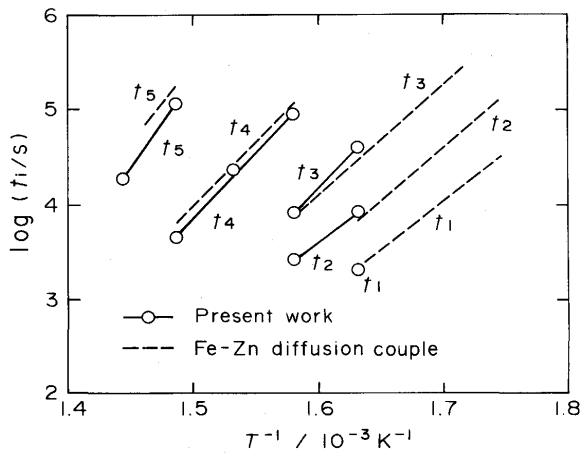


Fig. 10. Temperature dependence of t_i ($i: 1\sim 5$) compared with the result in Fe-Zn diffusion couples. t_1 , t_2 and t_4 represent formation times of $P.\delta_1$, Γ and $C.\delta_1$ layers, respectively. t_3 and t_5 represent beginning times of 1st and 2nd rapid growth of $P.\delta_1$ layer, respectively.

Fig. 9 は加熱温度が693Kのときの結果である。Fe-Zn拡散対については、693Kにおける測定結果がないので、683Kのときの結果¹⁶⁾を示した。 t_5 はFe-Zn拡散対で得られた $P.\delta_1$ 層の2度目の急成長開始時間である。加熱温度が違うので、厚さについての比較はできないが、本実験においても、23 ks ($\sqrt{t}=150s^{1/2}$) 付近で $P.\delta_1$ 層の成長速度が増大している。

$P.\delta_1$ 層の2度目の急成長はFeと溶解Znとの反応でも生じ²¹⁾、層成長曲線を数値解析してその原因を調べた結果、 $C.\delta_1$ 層と $P.\delta_1$ 層の境界近傍における濃度分布の変化に起因する²⁴⁾ことがわかった。Fig. 6 から明らかなように、 $P.\delta_1$ 層の2度目の急成長開始時間では両 δ_1 層境界近傍の濃度分布が変化しているので、本実験における $P.\delta_1$ 層の2度目の急成長についても、上記と同様の理由に基づくものと考えられる。また、Fig. 4 から明らかなように、 ζ 層の消失後、 $P.\delta_1$ 層のFe側界面のFe濃度が増加しているため、 $P.\delta_1$ 層の1度目の急成長についても、この濃度変化による可能性が考えられる。

既報¹⁶⁾のFe-Zn拡散対の結果では、 t_i (i は1~5を意味する)の対数と加熱温度 T の逆数との間に直線関係が得られた。そこで、本実験における両者の関係をFe-Zn拡散対の結果と一緒にFig.10に示す。ただし、 t_1 , t_2 および t_4 については、既報と同様に、層成長曲線の厚さを零に外挿して求めた。 t_4 以外は測定値が1~2点しか得られなかったため、両者の間に直線関係が存在しているか否か明らかでないが、測定値はFe-Zn拡散対の結果と比較的よく一致している。

4. 考察

Znが過飽和なPb融液中でFeを加熱すると、Fe-Zn拡散対におけると同様の合金層が得られることが以上の結果から

わかった。Pb融液中のZnの溶解度は数mass%にも満たないので、あたかも純Zn融液と加熱したかのような結果が得られた点が興味深い。

おそらく、このような結果が得られた理由の一つは、Pb融液中ではZnの溶解度は小さくても、活量が大きいためであると考えられる。例えば、923KにおけるPb融液中のZnの溶解度は7 mass%程度に過ぎないが、Znの活量は0.978にも達する²⁶⁾ことが知られている。Znの融点以下の温度における測定値は見当たらないが、ZnはPbをほとんど固溶しない¹⁹⁾²⁶⁾ので、固体Znと共存するPb融液中のZnの活量は1に近く、したがって化学ポテンシャルも固体Znのそれに近いものと推測される。

合金層とPb-Zn融液との界面では、局部平衡²⁷⁾²⁸⁾が近似的に成立するので、そのこともFe-Zn拡散対と同様の合金層が得られた理由の一つとしてあげられる。Fe-Zn合金相内では、いずれの相についてもZn原子だけが一方的に拡散する^{16)25)29)~31)}ので、本実験における合金層の成長機構については、Pb-Zn融液からZn原子が合金層内に拡散浸透してFe素地との界面に達し、そこでFe原子と新たな結晶格子を形成することが考えられる。Zn原子の拡散の駆動力はPb-Zn融液とFe素地との間のZnの化学ポテンシャルの差であり、通常相互拡散における拡散成分の化学ポテンシャルは拡散方向に向かって単調に減少し、異相界面においても連続的に推移する²⁷⁾²⁸⁾ものと考えられている。したがって、合金層の表面におけるZnの化学ポテンシャルはPb-Zn融液のそれにほぼ等しく、Znが過飽和なPb-Zn融液中のZnの化学ポテンシャルは前述したように、固体Znのそれにほぼ等しいので、Fe-Zn拡散対とほぼ同様の合金層が得られたものと考えられる。

5. 結論

613~693KのZnが過飽和なPb融液中でFe試料を加熱し、その表面に形成するFe-Zn合金層の組織、濃度および厚さを調べ、Fe-Zn拡散対の結果と比較した。得られた結果は次の通りである。

1) Fe試料表面にはFe-Zn拡散対の場合と同様に、 Γ , Γ_1 , δ_1 および ζ 相から成る合金層が形成し、 δ_1 相の組織がcompactとpalisadeの2層となった。

2) ζ 相以外の合金相は潜伏期間を有し、palisade δ_1 , Γ , Γ_1 およびcompact δ_1 の順に形成した。潜伏期間は加熱温度が低いほど、長い。

3) 加熱時間の経過に伴って合金相が逐次形成し、濃度が変化するため、合金相の成長はいずれも放物線則に従わない。

4) Fe-Zn拡散対とほぼ同様の合金層が得られたのは、Pb-Zn融液中のZnの化学ポテンシャルが固体Znのそれに近いからである。

文 献

- 1) 徳永良邦, 山田正人: 鉄と鋼, **70**(1984), p.1727
- 2) 浦井正章, 有村光史, 寺田 誠, 山口雅彦, 堺 裕彦, 野村伸吾: 鉄と鋼, **77**(1991), p.971
- 3) 櫻井理孝, 張 力偉, 田尻泰久, 近藤隆明: 鉄と鋼, **77**(1991), p.979
- 4) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72**(1986), p.997
- 5) 中森俊夫, 坂根 正, 須藤忠三, 渋谷敦義: 鉄と鋼, **77**(1991), p.963
- 6) 高村日出夫, 上杉康治, 飛山洋一, 加藤千昭, 森戸延之: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1661
- 7) 青木智久, 板橋雅己, 橋高敏晴: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1673
- 8) 中山元宏, 金丸辰也, 沼倉行雄: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1665
- 9) 須藤忠三, 中森俊夫, 西原 実: 鉄と鋼, **66**(1980), p.73
- 10) 安田 顯, 磯部 誠, 飛山洋一, 大和康二: 鉄と鋼, **77**(1991), p.1184
- 11) 中森俊夫, 渋谷敦義: 材料とプロセス, **1** (1992), p.655
- 12) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **68**(1982), p.1404
- 13) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲, 相良 学: 日本金属学会誌, **36**(1972), p.1196
- 14) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck: Z.Metallk., **65** (1974), p.656
- 15) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, **37**(1973), p.724
- 16) M.Onishi, Y.Wakamatsu and H.Miura: Trans. JIM, **15** (1974), p.724
- 17) 若松良徳, 柴下 泉, 下崎敏唯, 大西正己: 日本金属学会誌, **55**(1991), p.805
- 18) 若松良徳, 下崎敏唯, 大西正己: 日本金属学会誌, **56**(1992), p.415
- 19) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, (1986), p.1861[American Society for Metals, Ohio]
- 20) O.Kubaschewski: Iron-Binary Phase Diagrams, (1982), p.172[Springer-Verlag, Berlin]
- 21) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, **64**(1978), p.2215
- 22) M.A.Ghoniem and K.Löhberg: Metall, **26**(1972), p.1026
- 23) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck: Z.Metallk., **68** (1977), p.359
- 24) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, **69**(1983), p.80
- 25) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己: 日本金属学会誌, **41**(1977), p.664
- 26) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser and K.K. Kelley: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, (1973), p.1284[American Society for Metals, Ohio]
- 27) L.S.Darken: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), p.654
- 28) P.G.Shewmon: Diffusion in Solids, (1963), p.132[McGraw-Hill, New York]
- 29) 鈴木秀郎, 益田雄策, 西田恵三: 日本金属学会誌, **36**(1972), p.509
- 30) 鈴木秀郎, 岡野陽逸: 苫小牧工業高等専門学校紀要, 自然科学編, **11**(1976), p.61
- 31) 大西正己, 伊藤 力, 若松良徳, 下崎敏唯: 日本金属学会誌, **56**(1992), p.1006