

# 溶融Zn-5~30mass%Al合金めっきにおける 合金層成長挙動

内田 幸夫\*・山川 宏二\*<sup>2</sup>

Growth Behavior of Alloy Layer in Hot-dip Zn-5~30 mass% Al Coating

Yukio UCHIDA and Koji YAMAKAWA

**Synopsis** : The growth of the alloy layer formed in a hot-dip Zn-5~30 mass%Al coating has been studied by gas-reducing coating and fluxing coating methods. The growth of the alloy layer occurred at a bath temperature above 520°C even in a short time immersion (1~5s), and is accelerated with increasing the Al content in the bath and raising the bath temperature. The grown alloy layer consists of Al-Fe intermetallic compounds (mainly  $Al_5Fe_2$  phase containing 6.7~7.8 at%Zn), and Zn phase (94~95 at%Zn) solidified at cavities in Al-Fe intermetallic compounds. In similar to  $Al_5Fe_2$  phase formed in a hot-dip aluminizing, this Zn-containing  $Al_5Fe_2$  phase formed in the hot-dip Zn-5~30 mass%Al coating has also a strong orientation of (002) plane and grows even in a vertical direction to the steel surface. However, in the hot-dip Zn-5~30 mass%Al coating, Al-Fe intermetallic compounds grow preferentially at ferrite grain boundaries of the steel substrate where Zn has diffused.

It is considered that the grain boundary diffusion of Zn to the steel substrate has a great influence on the growth of the alloy layer.

**Key words** : hot-dip coating ; Zn-Al coating ; Ti added IF steel ; alloy layer ; Al-Fe intermetallic compounds ;  $Al_5Fe_2$  ; grain boundary ; diffusion ; grain boundary diffusion.

## 1. 緒言

近年、薄鋼板の分野では、通常の溶融亜鉛めっき鋼板より耐食性に優れた溶融Zn-Al合金めっき鋼板が注目されている。現在、工業化されているものには溶融Zn-5mass%Al合金めっき鋼板と溶融Zn-55mass%Al-1.5mass%Si合金めっき鋼板がある。また、加工した鋼材を熱漬溶融亜鉛めっきする分野でも、溶融Zn-Al合金めっきが用いられ始めている。薄鋼板への溶融Zn-Al合金めっきの場合には、めっき鋼板を加工して使用することから、被覆層の加工性を阻害する合金層の厚さを極力抑えるめっき条件が選ばれるのに対して、熱漬溶融Zn-Al合金めっきの場合には、厚めつき付着量を得るために合金層を厚く成長させるめっき条件が選ばれる。

アルミニウムを5~15mass%含有する溶融Zn-Al合金めっきでは、めっき浴温が500°Cを超えると非常に短時間で合金層が厚く成長<sup>1)2)</sup>し、この合金層はZnを含有したAl-Fe系金属間化合物<sup>2)3)</sup>と報告されている。また、この合金層中にはZn-rich相が散在する<sup>2)4)</sup>という報告もある。しかし、合金層の成長挙動については必ずしも十分には解明されていない。

そこで、アルミニウム濃度が5~30mass%の溶融Zn-Al

合金めっきにおける短時間浸せき下での合金層成長挙動を検討した結果、興味ある知見が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

実験に供しためっき母材は転炉溶製、連続铸造、熱間圧延、冷間圧延の各工程を経た工場生産の極低炭素Ti添加鋼(板厚;0.6mm)で、その化学成分値は、C;0.0034, Si;0.012, Mn;0.13, P;0.011, S;0.008, sol. Al;0.026, Ti;0.083(以上, mass%)である。溶融Zn-Al合金めっきには、40mm幅×150mm長さ(ガス還元めっき用)および80mm幅×250mm長さ(フラックスめっき用)に切り出した短冊状試験片を用いた。

### 2.2 溶融Zn-Al合金めっき

溶融Zn-Al合金めっきはガス還元型溶融めっき装置<sup>5)</sup>を用いたガス還元めっき法と塩化アンモニウム・塩化亜鉛の混合水溶液を用いたフラックスめっき法で行った。ガス還元めっきでは、試験片を50vol%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>雰囲気中で780°C、均熱30sの条件で還元加熱した後、板温がめっき浴温と同一になった時点で同じ雰囲気下に置かれためっき浴に浸せきし、

平成7年3月16日受付 平成7年7月24日受理 (Received on Mar. 16, 1995; Accepted on July 24, 1995)

\* 日新製鋼(株)技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizu-nishimachi Sakai 592)

\* 2 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture)

引き上げてめっき試片とした。浸せき時間は試験片がめっき浴に入った時点をゼロとして設定した。めっき後の冷却は板温；350°Cまでの平均冷却速度を5°C/sに調整した。

フラックスめっきでは、ガス還元型めっき装置にて、上記条件で還元焼鈍だけを行った試験片を用いた。試験片はアルカリ脱脂、酸洗(15vol%HCl, 常温)後、塩化アンモニウム(4.6mass%)と塩化亜鉛(20.4mass%)との混合水溶液に浸せきして引き上げ、200°Cにて乾燥するフラックス処理を施した。そして、めっき浴に浸せきし、引き上げてめっき試片を作製した。フラックスめっきでは、フラックスの分解に伴う白煙が上がった時点をゼロとして浸せき時間を設定し、めっき後は直ちに水冷(平均冷却速度；約1,000°C/s)した。

溶融Zn-Al合金めっき浴は、電気亜鉛地金(99.99mass%Zn)と純アルミニウム地金(99.99mass%Al)にて、あらかじめAl濃度が5, 15および30mass%の調合金を作製してガス還元めっきとフラックスめっきに供した。なお、めっき浴にFeは添加していない。

### 2.3 合金層の分析

合金層の光学顕微鏡観察および走査電子顕微鏡(SEM)観察はめっき試片を断面方向に研磨した後、0.3vol%ナイターでエッチングして行った。また、一部のめっき試片については、3vol%HNO<sub>3</sub>溶液中に浸せきしてめっき層を溶解除去した後、研磨し、ノーエッチングにて合金層を観察した。

合金層の厚さは、400倍の光顕観察で得られた一視野内の合金層を図形平均化して測定し、全10視野の測定値の平均、最大、最小で表示した。

合金層の分析には、波長分散型およびエネルギー分散型X線マイクロアナライザー(XMA)を用いた。さらに微小部の分析には、フィールドエミッション型スキャニング・オーグエ・マイクロ分析装置(FE-SAM, アルバックファイ(株), Model-670)を用いた。また、上記方法にてめっき

層を溶解除去した試片についてはX線回折装置(Cu管球, 50kV-150mA)により金属間化合物の同定を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 合金層成長におよぼすめっき浴温およびめっき浴中のAl濃度の影響

Fig. 1に、ガス還元めっき法で溶融めっきしたZn-5, 15および30mass%Al合金めっき(浸せき時間；5s一定)の被覆層断面組織を示す。

Zn-5mass%Al合金めっきの場合、浴温；480°Cでは鋼素地とめっき層界面が非常に平滑であり、非成長型の薄い合金層が形成されていることが窺える。これに対して、浴温；520°Cおよび550°Cでは鋼素地とめっき層界面に成長型の合

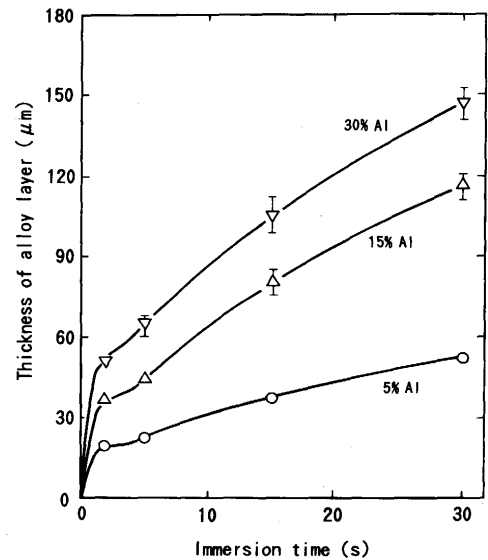


Fig. 2. Effects of immersion time and Al content in bath on alloy layer growth in hot-dip Zn-5 ~30 mass%Al coating. (Gas-reducing method, Bath temp.; 550°C)

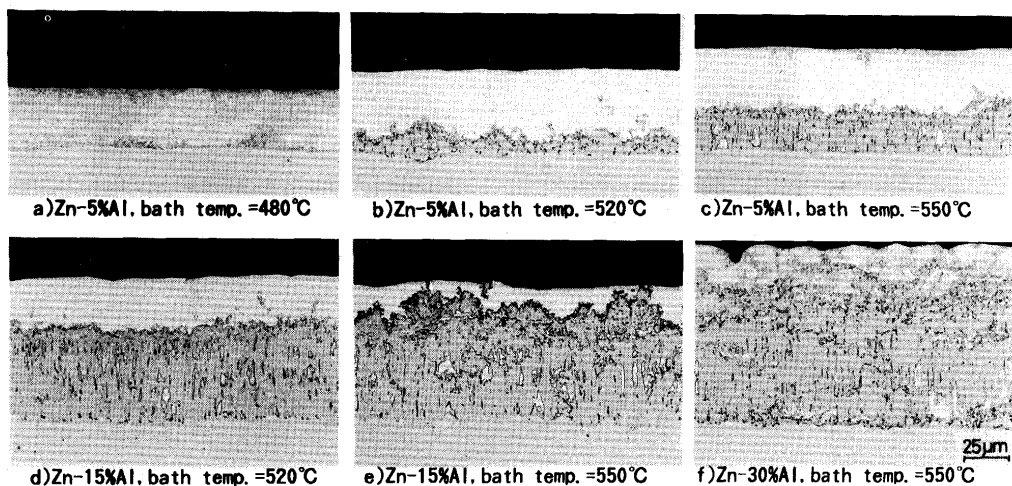


Fig. 1. Cross-sections of hot-dip Zn-5, 15 and 30 mass%Al coatings obtained at various bath temperatures. (Gas-reducing method, Immersion time ; 5 s)

合金層の形成が認められ、めっき浴温が高い方が厚く成長している。同様に、浴温；520°Cおよび550°Cで溶融めっきしたZn-15mass%Al合金めっき、浴温；550°CでめっきしたZn-30mass%Al合金めっきでも成長型合金層の形成が認められる。そして、いずれのAl濃度の溶融Zn-Al合金めっきとも、この成長型合金層の中に白色の相が散在している。さらに広い範囲で合金層の成長程度を観察すると、合金層が比較的厚く成長している箇所と成長が遅れている箇所が周期的に存在している。このような合金層を図形平均化して浴温；550°Cでの合金層成長におよぼす浸せき時間および浴中Al濃度の影響を整理した結果をFig. 2に示す。図から、同じめっき浴温でも浴中のAl濃度が高くなるほど合金層の成長が著しいことがわかる。しかし、Al濃度が5mass%から15mass%に増加した時の成長速度上昇の方が15mass%から30mass%に増加した時の成長速度上昇より大きい。

3・2 成長型合金層の組成と構造

実験では、Zn-5, 15および30mass%Al合金めっきの被覆層それぞれについて検討を行ったが、いずれのめっきとも合金層組成ならびに構造に大きな差異は認められなかったため、以下、Zn-15mass%Al合金めっきの合金層についての結果を代表として記述する。

Fig. 3およびTable 1は、ガス還元めっき法とフラックスめっき法（めっき後、水冷）で得られたZn-15mass%Al合金めっきの被覆層断面のSEM像とFig. 3中の各位置におけるXMA分析結果を示す。

ガス還元めっきで得られた成長型合金層（Fig. 3 (a)中の黒い部分）は、Znを6.7~8.7at%含有したAl-Fe系金属間化合物（以下、Al-Fe・IMCと記す）で、鋼素地側でFe濃度が高く、めっき層と接する側でFe濃度が低くなる濃度勾配を有している。XMA分析によるAl/(Al+Fe)比率から、その主相はAl<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>に相当している。Fig. 1の顕微鏡観察で成長型

Table 1. Results of XMA analysis of alloy layer in hot-dip Zn-15 mass%Al coating. (at%)

(a)Gas-reducing method					(b)Fluxing method(water-quenched)				
Position*	Al	Fe	Zn	Al/(Al+Fe)	Position*	Al	Fe	Zn	Al/(Al+Fe)
1	61.6	30.2	8.2	67.1(%)	1	62.6	29.3	8.1	68.2(%)
2	0.9	95.8	3.3	-	2	0.9	95.9	3.2	-
3	65.5	26.1	8.4	71.5	3	64.6	26.7	8.7	70.7
4	0.8	4.1	95.1	-	4	1.8	3.7	94.3	-
5	65.7	27.4	6.9	70.6	5	65.7	25.6	8.7	71.9
6	61.7	18.9	19.4	76.6	6	62.6	18.3	19.1	77.34

\*positions shown in Fig. 3 (a) and (b).

合金層中に散在していた白色相（Fig. 3 (a)中の4の位置に相当）は、AlとFeを数at%含むZnで、そのAl濃度はめっき浴組成と比べて著しく低下している。同条件で溶融めっきし、めっき後水冷したフラックスめっき材の合金層はガス還元めっき法で得られた合金層より厚さが薄いものの、この合金層もAl-Fe・IMCで、その主相はAl<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>に相当している。また、この合金層中にもガス還元めっき材の合金層中に見られた白色相が散在（Fig. 3 (b)中の4の位置）し、その組成もガス還元めっきの場合と大きな差異はない。

さらに特筆すべきことは合金層と鋼素地界面の形態で、Al-Fe・IMCが鋼素地側に鋭く食い込んでいる箇所、鋼素地が合金層側に突出している箇所や鋼素地が鱗片状に浮き上がっている箇所（Fig. 3 (a)中の2の位置）が無数に観察される。

Fig. 4およびTable 2は、ガス還元めっき法で得られたZn-15mass%Al合金めっき（浴温；520°C、浸せき時間；5s）のめっき層を3vol%HNO<sub>3</sub>水溶液で溶解した後の合金層の断面組織とFig. 4中の各位置でのXMA分析結果である。

3vol%HNO<sub>3</sub>水溶液で溶解処理した合金層は、若干、Zn濃度が低下してはいるものの、Al/(Al+Fe)比率は溶解処理前の合金層（Table 1）と差異はなく、合金層の主相はZnを

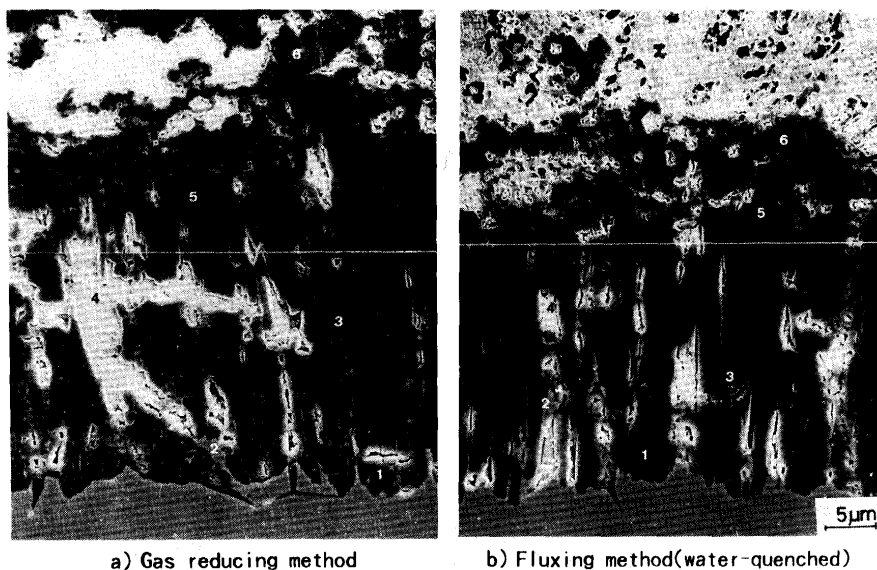


Fig. 3. Cross-sectional microstructures of Zn-15 mass%Al coatings prepared by two hot-dip coating methods. (Bath temp.; 520°C, Immersion time; 5 s)

含有した $Al_5Fe_2$ に相当している。この相は鋼板面に対して垂直に一方向成長し、個々の結晶は粗大化している。また、めっき層と接する合金層表層部には $Al_5Fe_2$ 相よりAl濃度の高い、細粒なAl-Fe-IMCが形成されているのが観察できる。

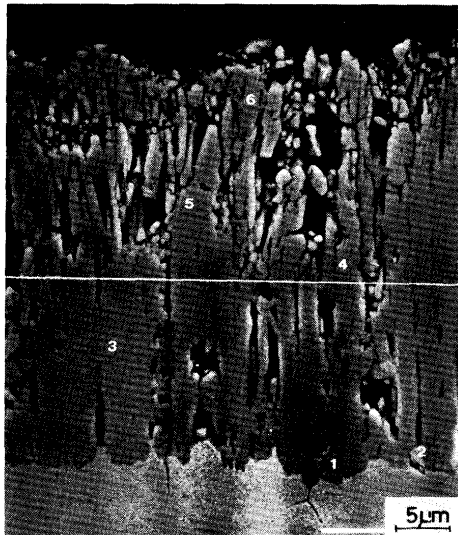


Fig. 4. Cross-sectional microstructure of alloy layer after dissolving overlay of Zn-15 mass%Al coating. (Gas-reducing method, Bath temp.; 520°C, Immersion time; 5 s)

Table 2. Results of XMA analysis of alloy layer after dissolving overlay of Zn-15 mass% Al coating. (at%)

Position*	Al	Fe	Zn	Al/(Al+Fe)
1	63.6	32.2	4.2	66.4(%)
2	1.7	98.0	0.3	-
3	66.6	27.4	6.0	70.9
4	67.7	27.1	5.2	71.4
5	69.7	26.0	4.3	72.8
6	70.4	25.0	4.6	73.8
7	75.3	22.0	2.7	77.4

\*Positions shown in Fig. 4.

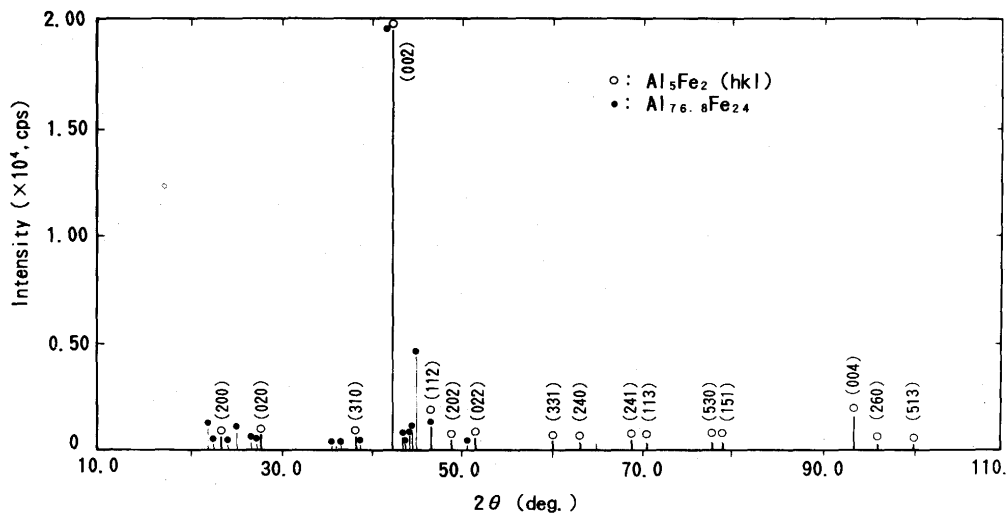
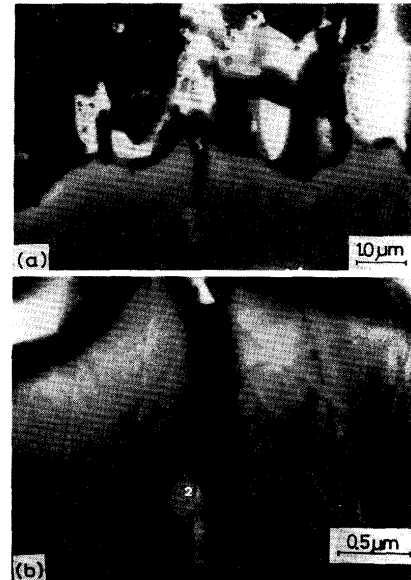


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of alloy layer after dissolving overlay of Zn-15 mass%Al coating. (Gas-reducing method, Bath temp; 520°C, Immersion time; 5 s)

さらに、Al-Fe-IMC合金層内に散在していたZn濃度の高い相が3vol% $HNO_3$ 溶解処理で消失していることから、このZn濃度の高い相はバルクのめっき浴と繋がったパスを有していると判断される。



a) at the interface between Al-Fe-IMC and steel substrate.  
b) at the front of wedge-shaped Al-Fe-IMC (enlarged(a)).

Fig. 6. Microstructure at interface between Al-Fe IMC and steel substrate. (Zn-15 mass%Al coating, Fluxing method, Bath temp.; 520°C, Immersion time; 5 s)

Table 3. Results of FE-SAM analysis at front of wedge-shaped Al-Fe IMC. (at%)

Position*	Al	Fe	Zn	Al/(Al+Fe)
1	51.3	41.6	7.1	55.2
2	0	82.8	17.2	-

\*Positions shown in Fig. 6 (b).



Fig. 7. Penetration of Al-Fe IMC to ferrite grain boundary of steel substrate. (Zn-15 mass% Al coating, Fluxing method, Bath temp.; 520 °C, Immersion time; 5 s)

めっき層を溶解除去処理したZn-15mass%Al合金めっき鋼板の合金層のX線回折結果をFig. 5 に示す。

図から、斜方晶構造の $Al_5Fe_2$ と単斜晶構造の $Al_{7.6}Fe_{2.4}$  ( $Al_{13}Fe_4$ )の回折パターンが得られ、合金層がこれら2相を主体として構成されていることがわかる。また、 $Al_5Fe_2$ 相は、その(002)面に著しい配向を有しており、Fig. 4の観察結果と良く合致している。

### 3・3 Al-Fe合金層と鋼素地界面

Fig. 6 およびTable 3に、Al-Fe・IMCが鋼素地側に食い込んでいる箇所のSEM像とその先端部のFE-SAM分析結果を示す。写真および分析結果から、Al-Fe・IMCが鋼素地側に鋭く食い込んだ先端には、Znだけが拡散したZn固溶Fe相が確認できる。また、Fig. 7に示したように、Al-Fe・IMCが鋼素地側に食い込んでいる箇所は鋼素地のフェライト粒界と対応している。なお、Fig. 7中で、Al-Fe・IMCが鋼素地側に鋭く食い込んだ先端に空隙が認められるが、これは、フェライト粒界をだす目的で3vol%ナイトールでエッチングした時にZnが溶解した結果と判断される。

## 4. 考察

本実験で得られた溶融Zn-5~30mass%Al合金めっきの成長型合金層は、Znを6.7~8.7at%含有する $Al_5Fe_2$ 相を主体とし、表層側にZnを含有する $Al_{13}Fe_4$ 相を有するAl-Fe・IMCである。この結果は、組成的にはGhumanら<sup>9)</sup>の結果と、また構造的にはMarquesら<sup>2)</sup>およびZn-45mass%Al合金めっきについて検討したSelverianら<sup>6)</sup>の結果と合致している。Al, FeおよびZnの原子径にほとんど隔たりがないことを考慮すると、ZnはAl-Fe・IMC中に固溶しているものと判断できる。

そこで、本系の溶融めっきで得られるAl-Fe・IMC合金層とこれまでに種々報告されている溶融アルミニウムめっきで得られるAl-Fe・IMC合金層<sup>7-12)</sup>の成長挙動を比較してみる。溶融アルミニウムめっきで形成される合金層は $Al_5Fe_2$ 相が主体で、鋼素地と合金層界面が凹凸を有する舌状組織を呈すること<sup>7-9)</sup>が知られている。Heumannら<sup>9)</sup>は、 $Al_5Fe_2$

相のC軸方向には多くの欠陥が集まっており、それが成長方向と一致するので $Al_5Fe_2$ 相が舌状に成長すると報告している。溶融Zn-5~30mass%Al合金めっきで得られる成長型合金層も、Znを固溶してはいるが $Al_5Fe_2$ 相が鋼板面に対して垂直に一方向成長していることから、その成長挙動は基本的には溶融アルミニウムめっきの場合と同じと考えられる。また、溶融Zn-Al合金めっきの浴温が同じでも浴中のAl濃度の高い方が合金層の成長も早いという結果は、溶融アルミニウムめっきの場合<sup>12)</sup>と同様、合金層の成長がAlの内方拡散に支配されていることを支持している。

しかし、著者ら<sup>9)</sup>が以前に検討した結果では、浴温; 730°Cの溶融アルミニウム浴に鋼板を30s間浸せきしても、その合金層は40 $\mu$ m程度までしか成長していない。また、他の報告<sup>7)10)11)</sup>でも、浴温; 700°C~740°C, 30s間の浸せきでAl-Fe・IMC合金層の厚さは30~100 $\mu$ m程度である。これに対して、溶融Zn-5~30mass%Al合金めっきでは、溶融アルミニウムめっきより150°C以上もめっき浴温が低いにもかかわらず、Al-Fe・IMCの成長が著しい。たとえば、浴温; 550°CのZn-15mass%Al合金めっきでは、30s間の浸せきで合金層厚は120 $\mu$ mにも達している。したがって、溶融Zn-5~30mass%Al合金めっきでは、浴中のZnがAl-Fe・IMCの成長を促進していると理解される。その作用の一つとして、鋼素地のフェライト粒界へのZnの粒界拡散を挙げることができる。

Fig. 6 およびFig. 7に示されるように、Znの粒界拡散に誘導されてAl-Fe・IMCが形成されていることから、Al-Fe・IMCの成長がZnの粒界拡散に強く影響されていることは明らかである。現時点では、何故Znがフェライト粒界へ拡散した後を追ってAl-Fe・IMCが成長するかについては不明であるが、Znの融点を越えた温度域でもZnの粒界拡散が早いことは溶融金属脆化<sup>13)</sup>として良く知られている。また、溶融Zn-55mass%Al-1.5mass%Si合金めっき鋼板を482°Cで大気加熱した時にもZnの粒界拡散による鋼板の脆化が起こることはAllegraら<sup>14)</sup>によって報告されている。そして、本系の溶融めっきの場合には、Znの粒界拡散に誘導されて形成されたAl-Fe・IMCに囲まれたフェライト粒は大きな圧縮応力を受けて上方に引き伸ばされる、あるいは浮き上がるものと推察される。

Al-Fe・IMC合金層の成長を促進するもう一つの要因として、合金層中に散在するZn濃度の高い白色相の影響を挙げることができる。この相について得られた結果は、以下のように整理される。

(1)めっき後の冷却速度に関係なく、組成はほぼ一定である。

(2)Zn濃度は94~95at%であり、成長型合金層が形成されるめっき浴温では溶融状態にある。

(3)バルクめっき浴と繋がったパスを有している。

これらの結果から、溶融Zn-45mass%Al合金めっきで形成されたAl-Fe・IMC中のZn-rich相について検討したSelver-

ianら<sup>6)</sup>の見解と同様、Zn濃度の高い白色相はめっき浴中に鋼板を浸せきしている段階で、成長するAl-Fe・IMCの空隙に溶融状態で存在し、めっき後の冷却過程で晶出したと理解できる。

この白色相の晶出位置は、Fig. 3に示されるような鋼素地が突出した箇所の上側とFig. 3 (a)の右下に観察されるようなAl-Fe・IMCにクラックが入った箇所と考えられる。前者の場合には、鋼素地のフェライト粒界でのAl-Fe・IMCの優先成長により個々のAl-Fe・IMC結晶に成長速度差が生じて空隙が形成されると推察される。また、Al-Fe・IMCにクラックが入った箇所は、その周囲のAl-Fe・IMCの成長に伴ってクラックの上側のAl-Fe・IMCが持ち上げられ、大きな空隙が形成され、そこにバルクのめっき浴が多量に侵入すると判断される。そして、Al-Fe・IMC中の空隙に入り込んだバルク組成の融液からAlが鋼素地側に拡散し、融液中のAl濃度は著しく低下することになる。

Al-Fe・IMC中のクラックは、Al-Fe・IMCと鋼素地界面の剪断応力により発生すると考えられる。仮に、Znが鋼素地のフェライト粒界に拡散した後を追ってAlが一方向的に拡散し、Al-Fe・IMCとしてAlFe相が形成されたとする。AlFe相は、AlとFeがそれぞれ1原子で単位セル体積は $2.47 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ であるのに対して、Fe相はFe；2原子で単位セル体積が $2.34 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ であるから、鋼素地側にAlFe相が形成されると約2倍の体積膨脹が起こることになる。実際には、鋼素地に鋭く食い込んでいるAl-Fe・IMCがAlFe相だけから成っているわけではないが、いずれにしてもAl-Fe・IMCとの界面の鋼素地は著しい歪みを受けた状態になると判断される。一方、Al-Fe・IMCはビッカース硬度が500程度の硬く、かつ脆い相であるので、鋼素地が歪んだ結果、剪断応力を受け、比較的鋼素地に近い部分でクラックを発生するものと推察される。

以上、述べてきたように、溶融Zn-5~30mass%Al合金めっきでは、Al-Fe・IMC中に形成される空隙がバルク組成の融液を引き込み、Alの拡散パスが短くなることにより、Al-Fe・IMCの成長が促進されると考えられる。そして、Al-Fe・IMC合金層中の空隙の形成も、合金層中のZnが鋼素地のフェライト粒界に拡散することに誘発されていると考えられる。

## 5. 結言

アルミニウム濃度が5~30mass%の溶融Zn-Al合金めっきにおける短時間浸せき下での合金層成長挙動を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1)めっき浴温が520°C以上になると短時間の浸せきでも合金層の成長が起こり、同じめっき浴温でも浴中のAl濃度が高い方がその成長は著しくなる。

(2)成長型合金層は、Znを6.7~8.7at%固溶する $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ 相を主体としたAl-Fe系金属間化合物で、その空隙にZn濃度が94~95at%の相が散在した構造を有している。 $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ 相自身は鋼板面に対して垂直に一方向成長しており、これは溶融アルミニウムめっきの合金層成長と類似している。

(3)溶融Zn-5~30mass%Al合金めっきの合金層成長は、鋼素地のフェライト粒界にZnが拡散した後を追いかけてAl-Fe・IMCが優先成長するのが特徴で、このZnの粒界拡散がAl-Fe・IMCの成長を促進していると考えられる。

## 文 献

- 1) K.L.Lin, J.K.Ho, C.S.Jong and J.T.Lee: Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, ed. by A.R.Marder, (1993), p.89 [Mineral & Materials Soc.]
- 2) K.Marques and H.Goldstein: Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, ed. by A.R.Marder, (1993), p.111 [Mineral & Materials Soc.]
- 3) A.R.P.Ghuman and J.I.Goldstein: Metall. Trans., **2** (1971), p.2903
- 4) R.G.Caceres, C.A.Hotham, J.A.Spittle and R.D.Jones: Materials Sci. & Tech., **2** (1986), p.871
- 5) 内田幸夫, 藤田 充, 広瀬祐輔: 金属表面技術, **33** (1982), p.537
- 6) J.H.Selverian, A.R.Marder and M.R.Notis: Metall. Trans.A, **19A** (1988), p.1193
- 7) 幸田成康, 諸住正太郎, 金井 章: 日本金属学会誌, **26** (1962), p.764
- 8) 西田恵三: 金属表面技術, **15** (1964), p.498
- 9) T.Heumann and S.Dittrich: Z.Metallk., **50** (1959), p.617
- 10) 駒津義明: 日本大学生産工学部報告, **2** (1969) 2, p.67
- 11) 大和田野利郎, 由佐和時: 九州工業大学研究報告, **24** (1972) 2, p.21
- 12) 西田恵三, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **35** (1971), p.269
- 13) たとえば, W.Rostoker, J.M.McCaughy and H.Markus: Embrittlement by Liquid Metals, (1960), [Reinhold]
- 14) L.Allegria, R.G.Hart and H.E.Townsend: Metall. Trans. A, **14A** (1983), p.401