

シリコン含有鋼と鉛-亜鉛融液との反応

若松 良徳*・作田 洋*²・山根 政博*・野口 文男*

Reaction between Silicon-containing Steels and Lead Zinc Melt

Yoshinori WAKAMATSU, Hiroshi SAKUTA, Masahiro YAMANE and Fumio NOGUCHI

Synopsis : Fe specimens containing 0.3-0.9 mass% Si were annealed in Pb-Zn melt at 733K. Formation and growth kinetics of Fe-Zn alloy layer on the surfaces of the specimens was examined. A Fe-Zn alloy layer with a continuous and protective structure was formed in the melt containing less than 40 mass% Zn. The Fe-Zn alloy layer consists of δ_1 and ξ phases, its thickness increases with annealing time according to a parabolic rate law. A fragmentary δ_1 layer composed of small discrete δ_1 crystals embedded in a matrix of the η phase was formed in the melt containing more than 40 mass% Zn. Although a coherent δ_1 layer exists between the fragmentary δ_1 layer and the substrate of the specimen, its thickness is very thin. The Pb-Zn layer on the surface of the alloy layer can be removed if the specimen is immersed in pure Zn melt, but the fragmentary δ_1 layer is formed after a short time immersion even though the Fe-Zn alloy layer with the continuous and protective structure previously exists on the surface of the specimen.

Key words : protective coating ; hot dip galvanizing ; solid state reaction ; diffusion.

1. 緒言

溶融亜鉛との合金層形成反応に際し、シリコン含有量が0.06~0.12mass%の鋼は ξ 相の結晶粒間に亜鉛融液が侵入したヤケ¹⁾と称される異常組織を生じ、また0.25~2.5 mass%の鋼は δ_1 相の結晶粒間に亜鉛融液が侵入したフラグメンタリ δ_1 層²⁾と称される異常組織を生じる³⁻⁵⁾。Si含有鋼のどぶ漬¹⁾、すなわちめっき被膜中のFe-Zn合金層を比較的厚く成長させる溶融Znめっき法については、異常組織の出現を阻止するため、めっき時間を短縮する方法⁶⁾、めっき温度を通常の730Kより低温(700K)⁶⁾や高温(820K)^{7,8)}にする方法、めっき浴にAl^{9,10)}、V¹⁰⁾、Ni¹¹⁻¹³⁾、Mn¹⁴⁾、Mg¹⁵⁾、Sb¹⁶⁾、Ge¹⁷⁾などの元素を添加する方法、さらにはZn-Pb-Al-Sn-Mg合金浴¹⁸⁾を用いる方法などが検討されてきた。しかし、Si含有鋼については、健全な組織を有する合金層が形成し、ドロス^{19,20)}の発生も少ない溶融Znめっき法が見当たらないのが現状である。

770~800Kの温度範囲では、上記組成のSi含有鋼に限らず、Si含有量の少ない鋼についてもフラグメンタリ δ_1 (F. δ_1)層が出現する^{21,22)}。著者らは先に²³⁾、770~800Kの温度範囲における0.01mass%Si含有鋼とPb-Zn融液とのFe-Zn合金層形成反応を調べ、Zn含有量が30~40mass%以下の融液中ではF. δ_1 層の存在しない健全な合金層が得られることを明らかにした。この結果から、Si含有鋼についてもPb-Zn融液を用いると、健全な合金層が得られる可能性が考えられた

ので、本研究ではSi含有鋼とPb-Zn融液とのFe-Zn合金層形成反応を調べた。また、このような方法で得られた合金層の表面にはPb-Zn融液が付着していたので、Pb-Zn融液中で加熱したSi含有鋼を純Zn融液に浸せきして、表面の付着層をZnに変える実験についても試みた。

2. 実験方法

純度が99.999mass% (以後%と記す。)の金属Si片と99.95%の電解鉄片、あるいは電解鉄片だけを高周波溶解炉で真空溶解して、Si含有量が0.3、0.6および0.9%の3種類のFe-Si合金と比較のための純Feを作製した。いずれも10mm×20mm×2mmの寸法に切断した後、表面を鏡面に研磨し、脱脂して試料とした。Pb-Zn融液はともに純度が99.9%のインゴット状のPbとZnを原材料に用い、周囲をAr雰囲気にした内径60mm、高さ160mmの高純度アルミナるつぼ中で溶解した。融液の全量は約2kgとし、Zn含有量を5~75%の範囲で種々変えた。

試料はNH₄Cl : ZnCl₂ : H₂O の重量比が1 : 3 : 4の343Kのフラックス溶液に180s浸漬した後、373Kの空气中で乾燥させてPb-Zn融液に浸漬した。Pb-Zn融液の温度は733Kとし、Pb-Zn融液中での試料の加熱時間は36s~14.4ksの範囲とした。733KにおけるPb融液中のZnの溶解度は3%程度であり、Zn融液中のPbの溶解度も2%に満たないので、実験時のPb-Zn融液はPbリッチな融液とZnリッチな

平成9年9月10日受付 平成9年11月18日受理 (Received on Sep. 10, 1997; Accepted on Nov. 18, 1997)

* 九州工業大学 (Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

* 2 九州工業大学大学院生 (現: 松下電工(株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Matsusita Denko Corp.)

融液の2層に分離し、比重の関係で前者が下層を占める。そこで、実験方法を統一するため、試料はなるべく下層のPbリッチな融液に浸るようにした。また、重力偏析によって融液の濃度が不均一になる可能性が考えられたので、試料をモーターの回転軸に取り付けたカンタル線の先に固定して毎分60回の割合で回転させた。

加熱後の試料については、10mm×20mmの面の中央部を垂直に切断し、その断面における合金層の厚さと組織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 Vol%のナイトール溶液を用い、厚さの測定には接眼マイクロメータを使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 Zn融液中での合金層形成反応

Pb-Zn融液中での結果を述べる前に、733Kの純Zn融液中で100s加熱したFeおよびFe-Si試料断面の顕微鏡組織をFig. 1に示す。いずれも下部が試料の素地であり、上部の白く見える箇所には付着したZnが存在している。Fe試料についての(a)では、Zn側から ζ 相と δ_1 相の2層が存在し、厚さが薄いため写真では識別できないが、 δ_1 層と素地との間に Γ_1 相と Γ 相が形成されている。

Fe-0.3%Si試料についての(b)では、試料の素地とZnとの間に単一層からなる合金層が形成され、その層中に白い片状あるいは菱形をした結晶粒が多数見受けられる。これらの結晶粒は ζ 相であり、 ζ 晶が存在するマトリックスの部分は δ_1 相である。試料素地近くの δ_1 層中に素地に垂直な黒い線と素地に平行な細くて短い線が見受けられるが、これらの線は割れ目である。 ζ 晶近傍の δ_1 層の部分が黒く見えるのは、 δ_1 層が微細に破碎され、それらの粒間にZnが存在しているためである。 δ_1 層の破碎機構については明らかでないが、おそらくこれらのZnはZn融液が侵入したものである。また、 δ_1 層中の ζ 晶についても、菱形をしたものが

存在し、 ζ 相が単斜晶系に属していることから、破碎された δ_1 粒が溶解してFe過飽和となった融液から晶出したものと考えられる。

Fe-0.6%Si試料についての(c)では、Zn融液が侵入した δ_1 層の破碎領域、すなわちF. δ_1 層の厚さが増大し、(d)のFe-0.9%Si試料では ζ 晶数が増加している。F. δ_1 層と試料素地との間の比較的明るく見える領域は、Znが侵入していないので、通常Coherent δ_1 (Coh. δ_1)層²⁾と称されている。Fe-Si試料については、Si含有量のいかんにかかわらずCoh. δ_1 層が素地に接して形成され、 Γ 相と Γ_1 相が形成されなかった。

3.2 Pb-Zn融液中での合金層形成反応

Zn含有量が種々異なるPb-Zn融液中で100s加熱したFe-0.6%Si試料断面の顕微鏡組織をFig. 2に示す。いずれも下部が試料の素地であり、上部の黒く見える箇所にはPb-Zn融液が付着している。Zn含有量が50%の(d)では純Zn融液中で加熱したときとほぼ同様の組織を有するF. δ_1 層が形成されているが、5%の(a)や10%の(b)ではF. δ_1 層が認められない。 ζ 層の組織がF. δ_1 層中の ζ 相晶出領域に似ているが、菱形 ζ 晶が認められず、柱状をした ζ 相の結晶粒の多くは δ_1 層と直接接している。F. δ_1 層が出現するはずのない純Fe試料についても、同様の組織が得られたので、(a)と(b)の ζ 層は融液からの晶出ではなく、拡散形成されたものと考えられる。Zn含有量が40%の(c)の合金層も(a)や(b)とほぼ同様の組織を有しているが、 δ_1 層中に素地に平行なひび割れが多数見受けられる。これらを拡大して観察した結果、一部のひび割れの中にZnが認められたので、この合金層はF. δ_1 層になる直前の状態にあると考えられる。なお、このようなひび割れが観察されたのは融液のZn含有量が40%のときだけであり、ひび割れが軽微な試料や一部分だけしか出現していない試料も見受けられた。

Pb-Zn融液中で100s加熱したFeおよびFe-Si試料の合金層の厚さ W とPb-Zn融液のZn含有量 C_{Zn} との関係をFig. 3に示す。いずれの試料についても、Zn含有量が5%から10%

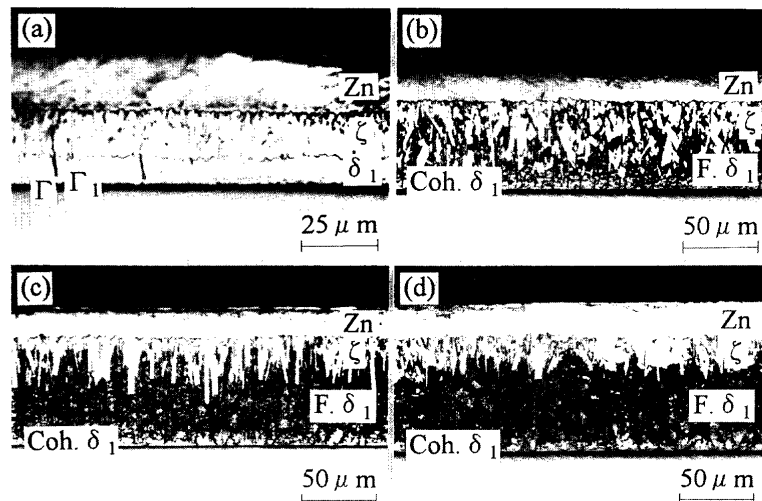


Fig. 1. Photomicrographs of cross sections of (a) Fe, (b) Fe-0.3%Si, (c) Fe-0.6%Si and (d) Fe-0.9%Si specimens annealed in Zn melt at 733K for 100s.

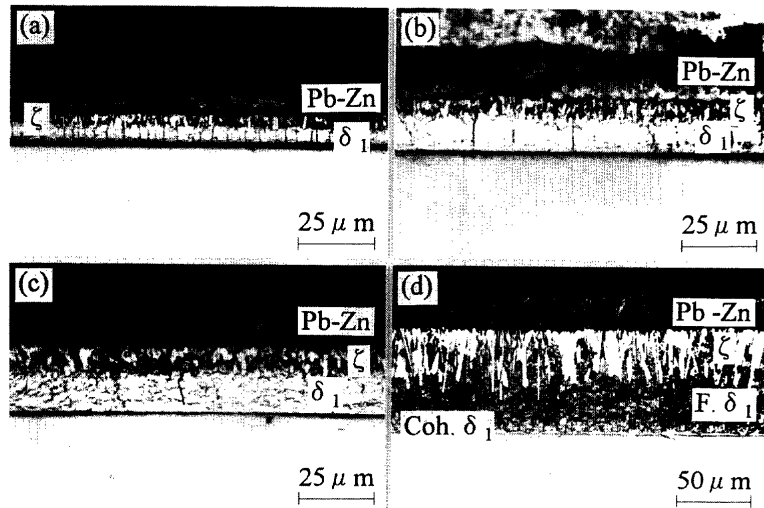


Fig. 2. Photomicrographs of cross sections of Fe-0.6% Si specimens annealed in Pb melt containing (a) 5, (b) 10, (c) 40 and (d) 50% Zn at 733K for 100s.

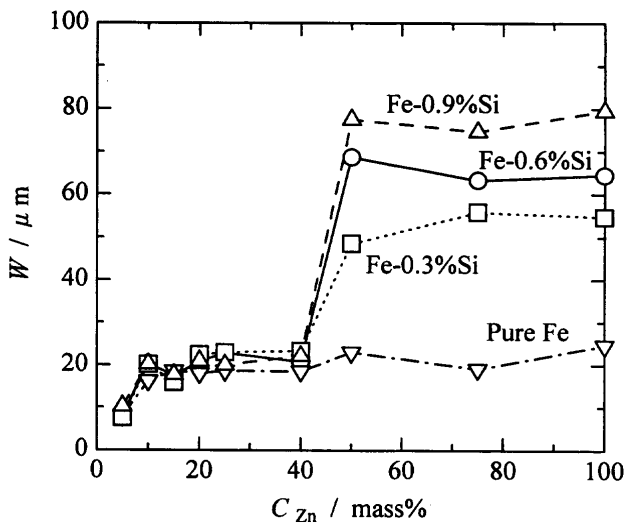


Fig. 3. Relationship between thickness W of total phase layer and Zn content C_{Zn} of Pb melt for Fe and Fe-Si specimens annealed at 733K for 100s.

にかけて厚さが増大し、その後40%まで厚さがほぼ一定になっている。また、この範囲では各試料の合金層の厚さに顕著な差が認められない。Zn含有量が40%から50%にかけてFe-Si試料の合金層の厚さが増大しているのは、F. δ_1 層の出現に基づく。F. δ_1 層は試料のSi含有量のいかんにかかわらず、融液のZn含有量が50%を越えると出現した。Zn含有量が10~100%の範囲におけるFe試料の合金層の厚さがほとんど変わっていないのは、Znリッチな融液はもちろん、Pbリッチな融液もZnの活量が純Zn融液の値に近く^{24,25)}、またFe試料の表面には融液中のZnの活量に見合った合金相が形成される²⁶⁾ためであると考えられる。

Fig. 4はZn含有量が10%の融液(Pb-10%Zn融液)中で形成した δ_1 および ζ 層の厚さ W と浸せき時間 t_{Pb-Zn} の平方根との関係を示す。いずれの試料についても、両者の間には原点を通る直線関係が認められ、いわゆる放物線則が成立し

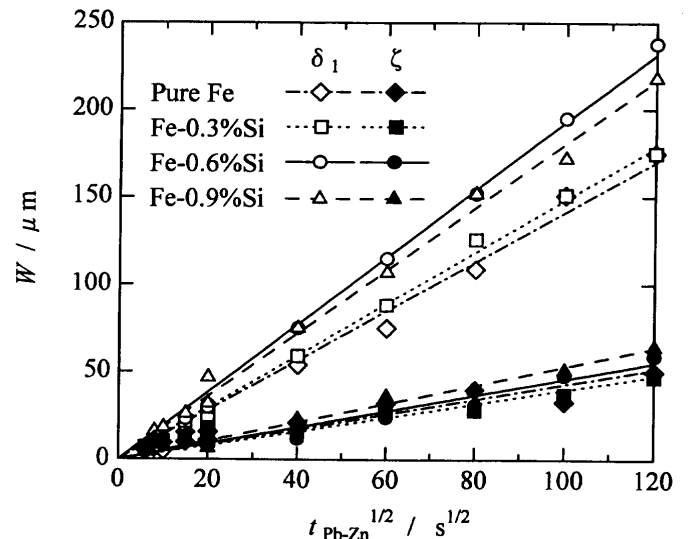


Fig. 4. Relationship between thickness W of δ_1 and ζ phase layers and square root of annealing time t_{Pb-Zn} for Fe and Fe-Si specimens annealed in Pb-10%Zn melt at 733K.

ているので、この場合の合金層の成長は拡散によって律速されているものと考えられる。

3.3 再浸せきしたZn融液中での合金層形成反応

Pb-Zn融液中で加熱した試料は、いずれも表面にPb-Zn融液が付着した。そこで、Pb-Zn融液の付着層を除去するため、Pb-Zn融液中で加熱した試料をさらにZn融液に浸せきした。Zn融液の温度はPb-Zn融液と同温の733Kであり、試料をPb-Zn融液からZn融液に移すのに要した時間は2~3s程度である。

Fig. 5はPb-10%Zn融液中での加熱時間が400sのときのFe-0.6%Si試料についての結果を示し、(a)はZn融液浸せき前、(b)~(f)はZn融液浸せき後の試料断面の顕微鏡組織である。写真では判然としないが、Zn融液への浸せき時間が20sの(b)では合金層の表面にPb-Zn融液が付着し、60sの(c)

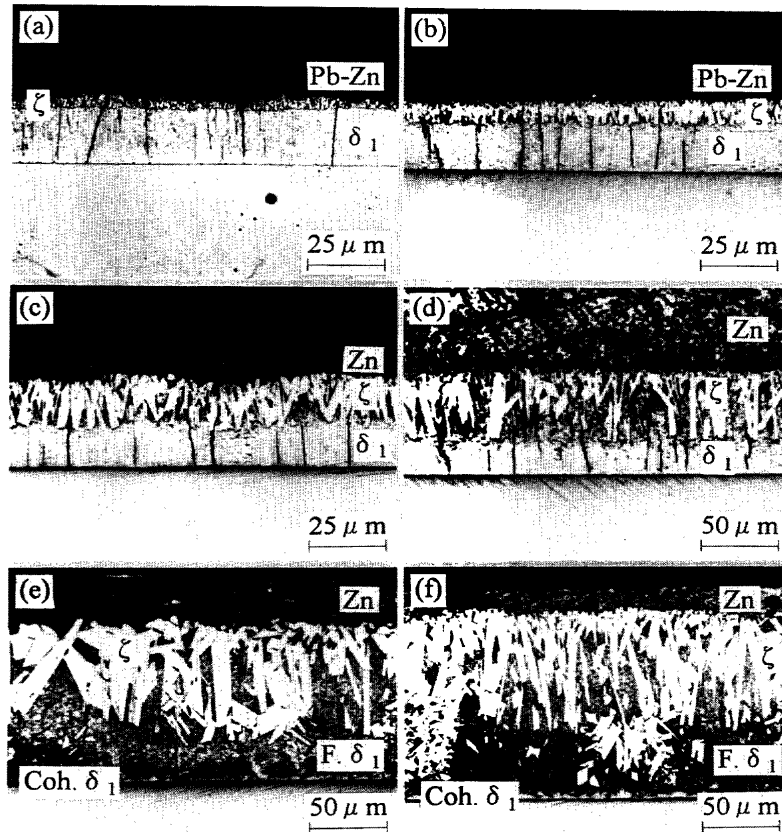


Fig. 5. Photomicrographs of cross sections of Fe-0.6%Si specimens annealed in Pb-10%Zn melt at 733K for 400s and subsequently in Zn melt at 733K for various periods of time. (a)0s, (b)20s, (c)60s, (d)120s, (e)300s, (f)600s.

ではZn融液が付着している。Pb-Zn融液の付着層はZn融液浸せき後40s程度で認められなくなった。

Fig. 5から明らかなように、Zn融液に浸せきすると、Pb-Zn融液中で形成した合金層の組織が短時間で変化する。20s程度で柱状をした ζ 相の結晶粒が粗大化し始め、60sでは ζ 層が合金層の厚さの半分近くまで成長している。さらに、120sでは ζ 晶の長さが不揃いになり、300sでF. δ_1 層が出現し、600sではF. δ_1 層がかなり厚くなっている。

従来、F. δ_1 層については、 δ_1 層の表面に拡散形成するはずの ζ 層が形成されず、 δ_1 層が融液に直接接するために出現すると考えられてきた。しかし、 ζ 層が表面に存在していても、F. δ_1 層が出現することをFig. 5の結果は示している。おそらく、このような結果が得られたのは、 ζ 層の被覆効果が十分でないためである。ヤケ組織の ζ 相の結晶粒間にはZn融液が侵入するので、Fig. 5の場合も ζ 相の結晶粒間を通してZn融液が侵入し、 δ_1 層と接触したためにF. δ_1 層が出現した可能性が考えられる。

ζ 相の結晶粒間を通るZn融液の侵入が原因でF. δ_1 層が出現するのであれば、Zn含有量の低いPb-Zn融液中でF. δ_1 層が出現しなかった理由についても、同様の観点から説明できる。前述したように、試料を浸せきしたPbリッチ融液はZn濃度が3%程度にすぎないので、 ζ 相の結晶粒間のような狭い箇所では合金層の形成にZnが費されるとZnが枯渇しやすい。Zn濃度が低下すると、Znの活量が低下するだけでな

く、 ζ 晶粒との濡れが悪くなるので、Pbリッチ融液は δ_1 層に達するほどまでは侵入できないものと考えられる。また、融液のZn含有量が50%を越すとF. δ_1 層が出現するようになった理由については、Zn含有量の増加とともにZnリッチ融液の比率が増えるので、Pbリッチ融液中のZnが枯渇しなくなったためか、あるいはZnリッチ融液に試料が触れるようになったためと考える。

Fig. 5 (a), (c) および (f) に示した試料について、合金層の断面を素地側から表面に向けてEPMAで線分析した結果をFig. 6に示す。線分析はFe, SiおよびPbの3元素について行い、Feについては素地部の分析結果を省略した。図中の δ_1 相と ζ 相の範囲は検量線²⁶⁾から求めたFeの平衡組成範囲²⁷⁾に対応するX線強度を示し、Feの線分析曲線上に付した矢印は δ_1 層と ζ 層の境界を示す。Zn融液に浸漬する前の(a)では、合金層中にPbが認められず、ほぼ平衡組成を有する δ_1 相と ζ 相が形成されている。Zn融液に60s浸漬した(b)では、 δ_1 相の ζ 相側界面のFe濃度が低下し、両相の間に濃度飛躍が認められない。前報²³⁾の770~800Kにおける純Fe試料とPb-Zn融液との反応では、 δ_1 相の破碎粒間にZn融液が侵入するのに伴って、 δ_1 相のFe濃度が ζ 相の平衡組成近くまで低下したので、顕微鏡組織に顕著な異常が認められないこの段階で、すでにZn融液の侵入が始まっている可能性がある。Zn融液への浸せき時間が600sのときの(c)におけるF. δ_1 層のFe濃度が著しく低いのは、 δ_1 粒が非常に細かく破碎

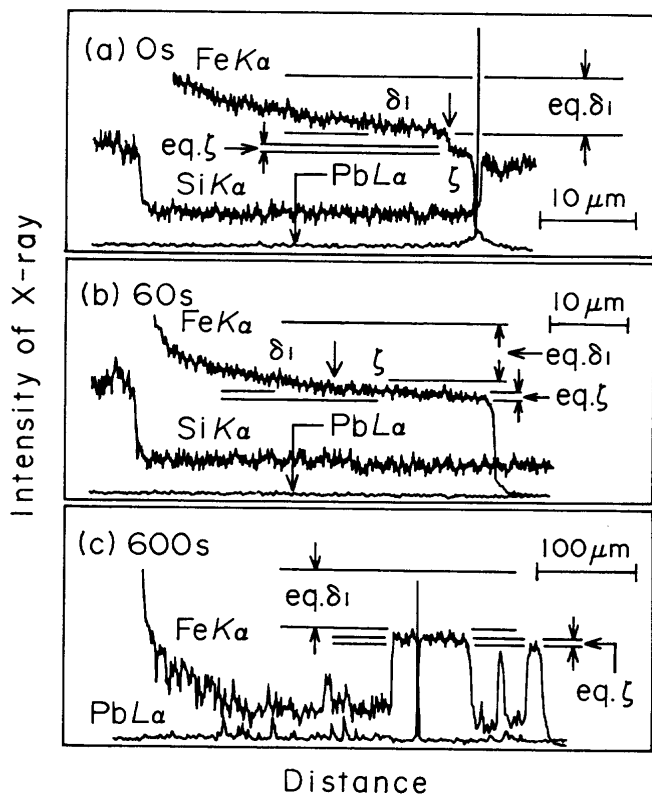


Fig. 6. EPMA line analysis for cross sections of the same specimens as shown in Fig.5(a), (c) and (f).

され、それらの粒間にZnが侵入しているためである。複雑になるために省略したが、(c)についても(a)や(b)と同様の線分析曲線がSiについて得られた。合金層中ではSiのX線強度が非常に弱いため、合金層中にSiがほとんど存在していないか、あるいは存在していてもその濃度がかなり低いものと考えられる。

Fig. 7はPb-10%Zn融液中で加熱した後、Zn融液に浸せきしたFe-0.6%Si試料について、Zn融液中における浸せき時間 t_{zn} の対数と合金層の厚さ W の対数との関係を示し、図中の36~400sはPb-10%Zn融液中での加熱時間を意味する。また、AとBは傾きがそれぞれ1/2と1の任意の直線であり、AとBに平行な直線はそれぞれ式(1)と(2)で表される。

$$W = mt_{zn}^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

$$W = nt_{zn} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 m と n は任意の定数である。Zn融液への浸せき時間が最も短い20s、すなわち $\log t_{zn}$ の値が約1.3のときの合金層の厚さがPb-Zn融液中での加熱時間の長さ通りになっていないのは、Pb-Zn融液中での加熱時間が短い試料では前述の組織変化がすでに始まっているためである。Pb-Zn融液中で36~400s加熱した試料をZn融液に浸せきすると、いずれも100s以内に合金層の成長速度が増大し始め、300s後には合金層の成長が式(2)、すなわちいわゆる直線則²⁾に従うようになることがわかる。

Fig. 8はFig. 7に示したFe-0.6%Si試料について、合金

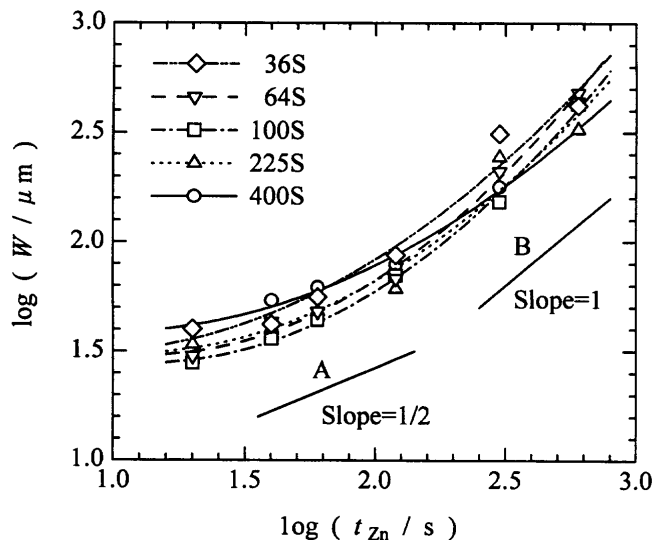


Fig. 7. Relationship between thickness W of total phase layer and annealing time t_{zn} in Zn melt at 733K for Fe-0.6%Si specimens previously annealed in Pb-10%Zn melt at 733K for various periods of time.

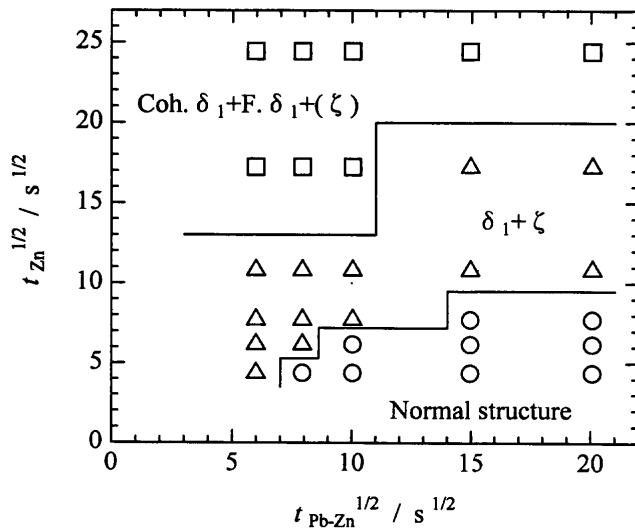


Fig. 8. Microstructures of Fe-Zn alloy layers of Fe-0.6%Si specimens annealed in Pb-10%Zn melt at 733K for t_{Pb-Zn} and subsequently in Zn melt at 733K for t_{zn} .

層の組織を分類したものである。ここでも t_{Pb-Zn} と t_{zn} はそれぞれPb-10%ZnおよびZn融液中での加熱時間を意味し、図中の(ζ)はF. δ_1 層中の晶出 ζ 相を意味する。○印は δ_1 相と ζ 相からなる比較的健全な合金層が得られた範囲であり、□印はF. δ_1 層が顕著に出現した範囲である。これより、Pb-Zn融液中での加熱時間が短いと、Zn融液に浸せきしたときに健全な合金層が得られる時間が短く、F. δ_1 層が出現する時間も短いことがわかる。

Fig. 9は3種類のFe-Si試料について、Zn融液に再浸せきしたときの組織変化を比較したものである。Si含有量が多い試料ほど、Zn融液に浸せきしたときに健全な合金層が得られる時間が短く、F. δ_1 層が出現する時間も短いことがわかる。

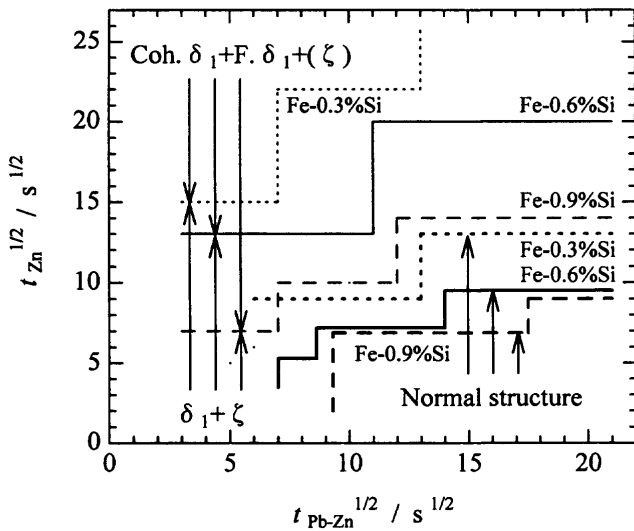


Fig. 9. Microstructures of Fe-Zn alloy layers of Fe-0.3%Si, Fe-0.6%Si and Fe-0.9%Si specimens annealed in Pb-10%Zn melt at 733K for t_{Pb-Zn} and subsequently in Zn melt at 733K for t_{Zn} .

4. 結論

Fe試料およびSi含有量が0.3, 0.6および0.9mass%のFe-Si試料を733KのZn含有量が5~75mass%のPb-Zn融液中で加熱し、Fe-Zn合金層の形成反応を調べた。得られた結果は次の通りである。

(1) 融液のZn含有量のいかにかわらず、Fe試料の表面には Γ , Γ_1 , δ_1 および ζ の4相からなる合金層が形成した。 Γ および Γ_1 相の厚さはきわめて薄く、融液のZn含有量が10mass%以上の範囲では合金層の厚さがほぼ一定となった。

(2) Zn含有量が50mass%以上の融液中では、Fe-Si試料の表面にF. δ_1 層が形成した。F. δ_1 層は破碎された δ_1 粒と粒間に侵入したZnとからなり、その表層部には融液から晶出した ζ 相が存在する。F. δ_1 層と素地との間にはZnが侵入していないCoh. δ_1 層も存在するが、Coh. δ_1 層は厚さがきわめて薄い。

(3) Zn含有量が40mass%以下の融液中では、Fe-Si試料の表面に δ_1 相と ζ 相からなる合金層が形成した。合金層の厚さは加熱時間の平方根に比例して増大し、Zn含有量が10mass%以上の範囲ではほぼ一定となった。 Γ および Γ_1 相が存在していない点を除くと、この合金層はFe試料に形成した合金層と組織がほぼ同じであり、成長速度もほとんど変わらない。

(4) 合金層の表面には、その組織のいかにかわらず、Pb-Zn融液が付着した。Pb-Zn融液の付着層はZn融液に浸せきすると除去できる。しかし、Zn融液に浸せきすると、合金層の組織が比較的短時間で変化し、F. δ_1 層が出現する。F. δ_1 層の出現時間はPb-Zn融液中での加熱時間が短いほど、

また試料のSi含有量が多いほど短い。

文 献

- 1) 金属表面技術便覧, 金属表面技術協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1976), 512.
- 2) A.A.Hershman: Proc. 7th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Pergamon Press, London, (1967), 189.
- 3) D.Horstmann: Proc. 11th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press Ltd., Surrey, (1976), 19.
- 4) T.Gladmann, B.Holmes and F.B.Pickering: JTSI, **211** (1973), 765.
- 5) 古賀秀人, 内山休男, 井口公明, 高下 修: 日本金属学会誌, **45** (1981), 29.
- 6) U.Heubner and F.Nilmen: Proc. 12th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press Ltd., Surrey, (1979), 156.
- 7) S.Harper and R.S.Browne: Proc. 11th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press Ltd., Surrey, (1976), 11.
- 8) D.Etchells: Proc. 12th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press Ltd., Surrey, (1979), 181.
- 9) J.J.Sebisty and R.H.Palmer: Proc. 7th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Pergamon Press, London, (1967), 209.
- 10) J.J.Sebisty and R.H.Palmer: Proc. 8th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Industrial Newspapers Ltd., London, (1969), 30.
- 11) S.Belfrage and P.Öström: Proc. 15th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by J.Edwards *et al.*, the Zinc Development Association, London, (1988), GE3.
- 12) J.Foet, G.Reumont, J.Y.Dauphin and P.Perrot: Proc. of Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, ed. by Y. Hisamatsu, ISIJ, Tokyo, (1989), 443.
- 13) W.J.Tomlinson and J.R.Patel: J.Mat.Sci. Lett., **10** (1991), 384.
- 14) G.Reumont, G.Dupont, J.Foet and P.Perrot: Rev. Métall., Cah. Inf. Tech., **90** (1993), 1681.
- 15) M.Memmi and G.Giardetti: Proc. 13th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press Ltd., Surrey, (1982), 33.
- 16) G. Hänsel: Proc. 16th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by R.G.Thilthorpe *et al.*, European General Galvanizers Association, London, (1991), GF1.
- 17) A.Borhan-Tavakoli J.P.Henon: Proc. 13th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press Ltd., Surrey, (1982), 34.
- 18) J.C.Bavay, D.Le Maguer, P.Malle, N.Dreulle and J.C.Vacher: Mem. Et. Sci. Rev. Met., **80** (1983), 391.
- 19) G.Reumont, J.C.Tissier, J.Y.Dauphin, J.Foet and P.Perrot: Mem. Et. Sci. Rev. Met., **86** (1989), 799.
- 20) P.Perrot, G.Reumont, J.C.Tissier, J.Y.Dauphin and J.Foet: Proc. 16th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by R.G.Thilthorpe *et al.*, European General Galvanizers Association, London, (1991), GF2.
- 21) D.Horstmann: Stahl Eisen, **80** (1960), 1531.
- 22) D.Horstmann and F.K.Peters: Stahl Eisen, **90** (1970), 1106.
- 23) 若松良徳, 榎本弘人, 山根政博, 大西正己, 下崎敏唯: 鉄と鋼, **82** (1996), 75.
- 24) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser and K.K.Kelley: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Ohio, (1973), 1284.
- 25) 若松良徳, 榎本弘人, 下崎敏唯, 大西正己: 鉄と鋼, **80** (1994), 231.
- 26) 若松良徳, 大西正己, 下崎敏唯: 日本金属学会誌, **59** (1995), 277.
- 27) O.Kubaschewski: Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 172.