

# 硫酸塩水溶液からの Zn-V 酸化物複合電析

中野 博昭\*・大上 悟\*・神崎 大輔\*<sup>2</sup>・小林 繁夫\*<sup>3</sup>・福島 久哲\*

Electrodeposition of Zn-V Oxide Composite from Sulfate Solutions

Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Daisuke KOZAKI, Shigeo KOBAYASHI and Hisaaki FUKUSHIMA

**Synopsis :** Electrodeposition of Zn with V was tried in un-agitated or agitated sulfate solutions containing  $Zn^{2+}$  and  $VO^{2+}$  at pH 0–3 and 40°C under galvanostatic conditions. XPS spectra of deposits showed that V was involved in deposited Zn in form of V oxide by hydrolysis of V ions. The content of V in deposits increased with increasing pH in solution and current density. These conditions appear to accelerate the hydrolysis of V ions as a result of an increase in hydrogen evolution in cathode layer. SEM and EPMA images of deposits revealed that V in deposits segregated at edge of layered platelet crystals of Zn. The agitation of electrolyte decreased the content of V in deposits, but decreased the segregation of V oxide. Anodic polarization curves for Zn dissolution in 3% NaCl solution were polarized by codeposition of V oxide with Zn in the range of V content less than 5 mass%. The corrosion current densities of deposits obtained from agitated solutions were smaller than those from un-agitated solutions.

**Key words :** Electrodeposition; Zn with V; hydrolysis; polarization curve.

## 1. 緒言

鉄鋼の Zn 系コーティング膜は、溶融めっき法および電気めっき法により製造されている。電気めっき法では純 Zn、Zn-Ni 合金めっきが実用化されており、また高耐食性めっきとして Zn-Cr 合金めっき<sup>1-3)</sup>が研究されてきた。次世代の高耐食性 Zn 系コーティング膜の合金元素としては、環境負荷物質や、Fe よりも貴で鋼板のリサイクルを困難とするような元素の使用は避けるべきである。これまでに溶融めっき、ドライプロセスで作製された Zn 系合金膜の評価結果から、Mg、Al、Ti などの標準単極電位が Zn より卑な活性金属が Zn 膜に含有されると耐食性が向上することが分かっている<sup>4-13)</sup>。これらの活性金属は岩石成分であり腐食により流出しても環境を汚染しない。V もその標準単極電位が  $-1.186\text{ V}$  (vs. NHE) と Zn ( $-0.76\text{ V}$ ) より卑な活性金属の一種であり、Zn 膜中に V 元素を含有させれば耐食性の改善が期待されるが、V 元素の共析についてはこれまでにほとんど報告されていない。

一方、水溶液からの Zn など卑な金属の電析では、一般に陰極において水素が析出するため、陰極界面の pH が上昇する。そのため、低 pH で加水分解するような金属イオンを第二元素として電解液に添加すると、その金属イオンが酸化物となり電析膜に共析する可能性がある<sup>14)</sup>。

本研究では、 $Zn^{2+}$  より低い pH で加水分解する  $VO^{2+}$  を電解液に添加し、Zn-V 系電析の検討を行なった。V 元素の

共析に及ぼす電流密度、電解液の pH、攪拌、界面活性剤添加などの影響を調べた。また、V 元素を含有した電析 Zn 膜中の各金属元素の化学結合状態、結晶構造および分極特性を調べた。

## 2. 実験方法

電解液組成および電解条件を Table 1 に示す。電解液は市販の特級試薬を用い、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  0.52 mol/L、 $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  0.79 mol/L を純水に溶解させて作製した。一部の実験では、界面活性剤である塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム [ $C_{18}H_{37}N(CH_3)_2C_{18}H_{37}Cl$ ] を 0.5~50 mmol/L となるように電解液に添加した。pH は硫酸により 0~3 (標準条件: 2) に調整した。電析は、定電流電解法により電流密度 100~8000 A/m<sup>2</sup>、通電量  $5 \times 10^5\text{ C/m}^2$ 、浴温 40°C

Table 1. Electrolysis conditions.

Bath composition	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (mol/L)	0.52
	VOSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (mol/L)	0.79
	pH	0~3[2]
Operating conditions	Current density (A/m <sup>2</sup> )	100~8000
	Amount of charge (C/m <sup>2</sup> )	$5 \times 10^5$
	Temperature (°C)	40
	Cathode	Cu(2cm <sup>2</sup> )
	Anode [Quiescent bath]	Pt(2cm <sup>2</sup> )

[ 2 ]: Standard conditions

平成 19 年 5 月 24 日受付 平成 19 年 7 月 27 日受理 (Received on May 24, 2007; Accepted on July 27, 2007)

\* 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395)

\* 2 九州大学大学院工学府 (現: 川崎重工業 (株)) (Graduate School of Engineering, Kyushu University, now Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

\* 3 九州産業大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu, Sangyo University)

において無攪拌で行なった。一部の実験では、V元素の共析に及ぼす攪拌の影響を調べるため、スターラーにより400 rpmの攪拌を行いながら電析を行った。陰極にはCu板(1 cm×2 cm)、陽極にはPt板(1 cm×2 cm)を用いた。電解の際、陽極において $\text{VO}^{2+}$ が $\text{V}_2\text{O}_5$ に酸化されるため、陽極室と陰極室をガラスフィルターで隔離した電解槽を用いた。得られた電析膜は硝酸で溶解し、ICPによりZn, Vを定量し、電析合金組成、Zn電析の電流効率およびZn析出の部分電流密度を求めた。分極曲線を測定する際、参照電極としてAg/AgCl電極(0.199 V vs. NHE, 25°C)を使用した。電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

電析膜のZn, Vの化学状態分析を0~9分間Arスパッタした後、XPS(Mg-K $\alpha$ 線)により行った。電析膜の表面形態、元素分布は、SEMおよびEPMAにより調べた。電析膜のZnの結晶配向性をX線回折装置(Cu-K $\alpha$ , 管電圧40 kV, 管電流20 mA)により測定した。Znの結晶配向性は(0002)面から(11 $\bar{2}$ 2)面までのX線回折強度を測定した後、WillsonとRogersの方法<sup>15)</sup>で求めた配向指数により表示した。電析膜の耐食性は分極曲線により評価した。分極曲線は、酸素を飽和させた40°C, 3% NaCl水溶液中において、電位掃引法により1.0 mV/sの速度で卑な電位から貴な電位に移行させ測定した。この分極曲線よりターフェル外挿法により腐食電流密度と腐食電位を求めた。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 Vの形態、平衡電位

Fig. 1にV-H $_2$ O系の電位-pH図を示す。溶液中のV濃度は0.8 mol/Lであり、Vイオンの活量係数は1と仮定した。使用した熱力学的データは、Paurbaix<sup>16)</sup>より引用した。本研究で使用した電解液(標準pH 2)では、Vは $\text{VO}^{2+}$ として存在するが、Fig. 1に示すように電位が卑に移行するに従い、 $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ が安定となり、-1.178 Vより卑な電位域ではVが安定となる。一方、pHが2.38, 2.50より高くなると、 $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ は加水分解反応を起こしそれぞれ $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ が安定となる。水溶液からのZn電析では、陰極において水素が析出するため、陰極界面のpHが上昇する。このpHが加水分解反応を起こす臨界値を越えると陰極界面ではVイオンは加水分解反応により $\text{V}_2\text{O}_4$ や $\text{V}_2\text{O}_3$ といった酸化物として安定に存在することが予想される。ただし、本研究ではpH 3の電解液においても沈殿物は認められなかった。その要因としては、電解液の電解質濃度が高いためVイオンの活量係数が1より小さくなり、 $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ が加水分解反応を起こす臨界pHが3より高くなっていることが考えられる。

#### 3.2 V元素の共析挙動

Fig. 2に電析膜のV含有率およびZn析出の電流効率に及ぼす電流密度、電解液pHの影響を示す。なお、本論文に

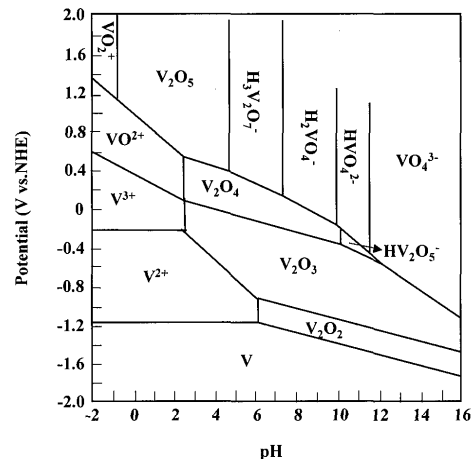


Fig. 1. Potential-pH diagram for V-H $_2$ O system at 25°C ( $a_V=0.8$ ).

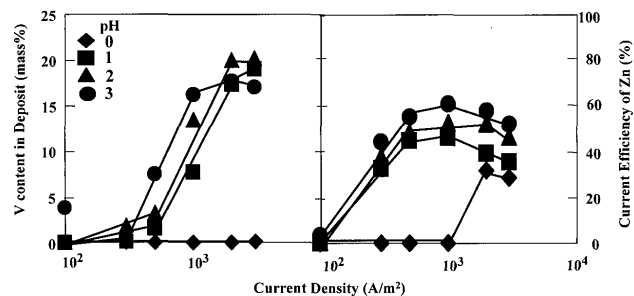


Fig. 2. Effect of current density and pH on the V content in deposit and the current efficiency for Zn deposition.

おける電析膜のV含有率(mass%)は、電析膜のV, Zn濃度より $[\text{V}/(\text{Zn}+\text{V})]\times 100$ により算出したものである。電析膜のV含有率は、pH 1~3の電解液では電流密度が高くなるほどまたpHが高いほど増加した。しかし、pH 0の電解液では電流密度を3000 A/m $^2$ まで増加させてもV元素は共析しなかった。一方、Zn電析の電流効率は、電流密度の増加に伴い高くなり、pH 1~3の電解液では1000 A/m $^2$ 前後で最大となった。

Fig. 3に $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ を含む電解液においてpH 1, 3000 A/m $^2$ の条件で得られたV含有率20 mass%の電析膜のXPSスペクトルを示す。Vのスペクトル(a)のピークは $\text{V}_2\text{O}_3$ に一致しており、V元素は酸化物の状態で電析膜に巻き込まれていることが分かった。V元素は一旦 $\text{VO}^{2+}$ から $\text{V}^{3+}$ まで還元された後、加水分解反応により $\text{V}_2\text{O}_3$ の形で取り込まれている可能性がある。一方、Znのスペクトル(b)では、ZnO, Znの双方のピークが認められるが、皮膜内部では相対的にZnのピークが高くなり金属Znまで還元されていることが確認された。水溶液からのZn電析では、水素が析出するため、陰極界面のpHが上昇する。Fig. 2において、電流密度が高くなるほど電析膜のV含有率が増加したのは、電流密度の増加に伴い水素析出速度が速くなり陰極界面でpHが上昇しVイオンが加水分解し易くなるためと考

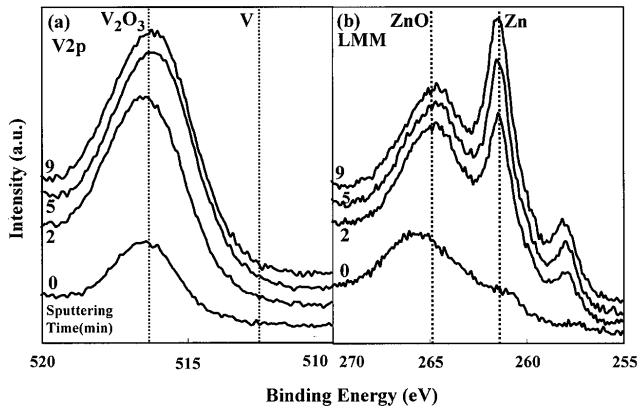


Fig. 3. XPS spectra of V and Zn in deposit obtained at 3000 A/m<sup>2</sup> from the solution of pH 1 (V content in deposit: 20 mass%).

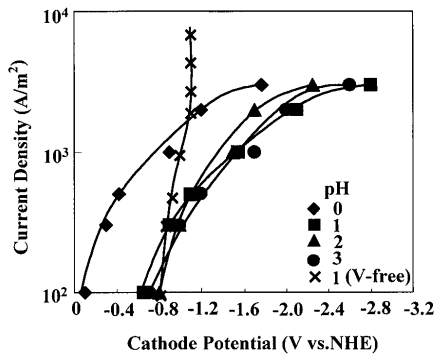


Fig. 4. Total polarization curves measured in the Zn-V plating solutions of various pH.

えられる。同様に電解液のpHが高い方がVイオンが加水分解し易くV含有率が増加したと考えられる。

Fig. 4にZn<sup>2+</sup>, VO<sup>2+</sup>を含む電解液で測定した全陰分極曲線を示す。VO<sup>2+</sup>の影響を明らかにするためZn<sup>2+</sup>のみを含む電解液における分極曲線も併せて示す。全分極曲線は、pH 0の溶液で復極したがpH 1~3では大きな差は見られなかった。pH 0での復極は水素の析出によるものと考えられるが、VO<sup>2+</sup>がV<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>へ還元されている可能性もある。電解液にVO<sup>2+</sup>を含む場合と含まない場合を比較すると、VO<sup>2+</sup>を含むことにより大きく分極することが分かった。この大きな分極は、陰極表面においてVイオンの加水分解により形成されるV酸化物の皮膜抵抗に起因するものと考えられる。

Fig. 5にZn<sup>2+</sup>, VO<sup>2+</sup>を含む電解液からのZn析出の部分分極曲線を示す。Fig. 4の全分極曲線と同様にZnの部分分極曲線もVO<sup>2+</sup>を含む電解液では大きく分極した。電解液のpHを変化させてもその分極の程度に大きな差は見られなかった。

Fig. 3に示すようにZnは一部非金属の状態で析出している。水溶液からのZn電析では、水素が析出するので陰極界面のpHが上昇し、加水分解反応によってZn(OH)<sub>2</sub>が生

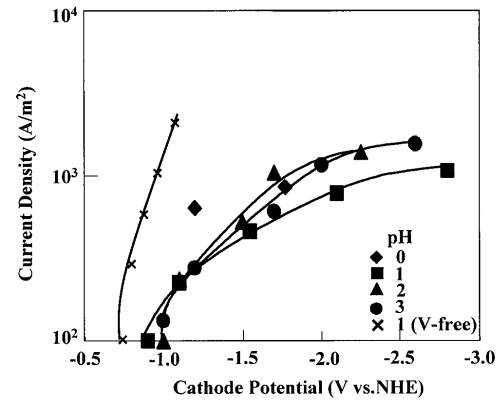


Fig. 5. Partial polarization curves for Zn deposition in the Zn-V plating solutions of various pH.

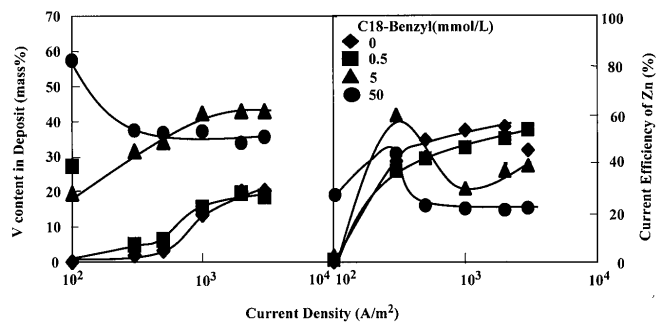


Fig. 6. Effect of additive surfactant on the V content in deposit and the current efficiency for Zn deposition.

成吸着する。このZn(OH)<sub>2</sub>を経由してZn電析が起るとされている<sup>17,18</sup>。VO<sup>2+</sup>を含む電解液では、V酸化物の皮膜抵抗によりZn(OH)<sub>2</sub>からのZn電析が抑制されることが予想される。そのため、Zn(OH)<sub>2</sub>の還元が遅れが生じ、未還元Zn(OH)<sub>2</sub>が陰極面に残存するようになり、電析膜に一部非金属状態で取り込まれたと考えられる。

Zn<sup>2+</sup>およびMg<sup>2+</sup>またはAl<sup>3+</sup>を含む硫酸塩水溶液からの電析において、電解液に塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Cl, 以下C18-Benzylと略す] を添加すると、Mg元素またはAl元素がZn膜に含有されることが報告されている<sup>14,19</sup>。そこで、次に、Zn<sup>2+</sup>, VO<sup>2+</sup>を含む電解液にC18-Benzylを添加して電析を行った。Fig. 6に電析膜のV含有率およびZn析出の電流効率の電流密度依存性を示す。電析膜のV含有率はC18-Benzylを添加すると上昇した。特に添加量が5 mmol/L以上では、100 A/m<sup>2</sup>の低電流密度においてもV含有率は高くなった。また、C18-Benzylの添加量が50 mmol/Lの場合を除き、V含有率は電流密度が高くなる程増加した。一方、Zn電析の電流効率は、C18-Benzylの添加量が多くなるほど低下した。添加量が0.5 mmol/Lでは、電流密度が高くなる程電流効率も増加したが、添加量が5 mmol/L以上と多くなると、電流効率は300 A/m<sup>2</sup>で最大となりそれ以上の電流密度では低下した。C18-BenzylはZn電析における陰極電位を大きく分極させることが報告されている<sup>14,19</sup>。陰極

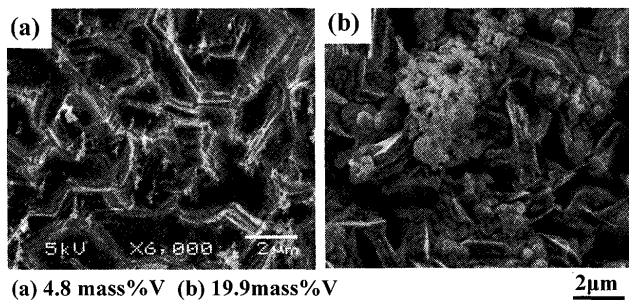


Fig. 7. SEM images of deposits obtained at 300 A/m<sup>2</sup> (a) and 2000 A/m<sup>2</sup> (b) from the solution of pH 2.

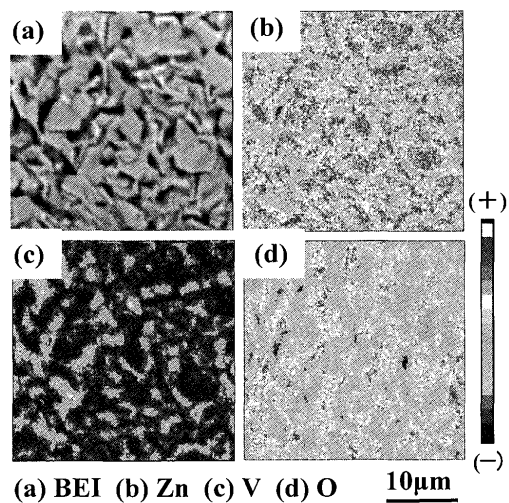


Fig. 8. EPMA images of Zn-4.8mass%V obtained at 300 A/m<sup>2</sup> from the solution of pH 2.

電位が-1.0Vより卑になると溶媒である水の電気分解反応が生じ水素析出反応が加速される<sup>19)</sup>。このためVイオンの加水分解反応が促進され、電析膜のV含有率が増加したと考えられる。

### 3.3 電析膜の構造

Fig. 7にpH 2の電解液において300 A/m<sup>2</sup>, 2000 A/m<sup>2</sup>で電析させたV含有率4.8 mass%, 19.9 mass%の電析膜のSEM観察像を示す。V含有率4.8 mass%の電析膜(a)では六方稠密晶であるZnの板状結晶が大きく成長して積層しており、その板状結晶のエッジ部に白い析出物が認められた。一方、V含有率19.9 mass%の電析膜(b)では積層したZn板状結晶の隙間部に粒状の結晶が塊となって存在しているのが観察された。

Fig. 8にV含有率4.8 mass%の電析膜のEPMA観察像を示す。反射電子線像(a)およびVの特性X線像(c)よりV元素はZn板状結晶の境界部に高濃度で存在していることが分かる。また、O元素(d)の偏析が見られ、O元素の濃度が高い箇所は、V元素(c)の濃度も高くなっており、V元素が酸化物として共析していることを裏付けている。従って、Fig. 7のSEM像(a)に見られたZn板状結晶エッジ部の白い析出物はV酸化物であると考えられる。

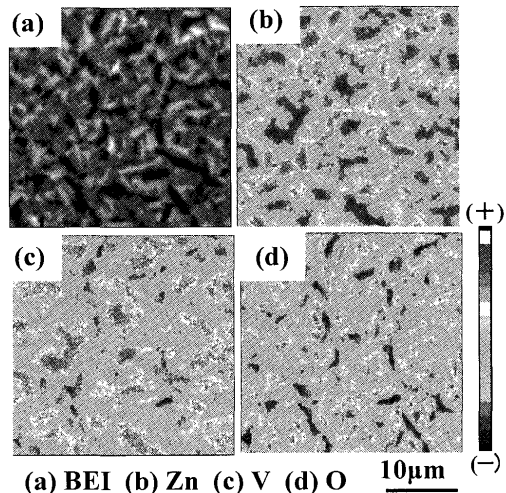


Fig. 9. EPMA images of Zn-19.9mass%V obtained at 2000 A/m<sup>2</sup> from the solution of pH 2.

Fig. 9にV含有率19.9 mass%の電析膜のEPMA観察像を示す。Zn(b), V(c)の特性X線像よりZn濃度の高い箇所ではVの濃度が低く、Zn濃度の低い箇所ではVの濃度が高くなっていた。O元素(d)の濃淡はV元素とほぼ一致していた。このことからFig. 7のSEM像(b)に見られたZn板状結晶隙間部の粒状結晶はV酸化物であると考えられる。

Fig. 8, 9のEPMA像から分かるように静止液から得られた電析膜ではV元素の分布が不均一であったので電解液を攪拌しながら電析を行った。攪拌下で得られた電析膜のEPMA像をFig.10に示す。なお、電析膜のV含有率は静止液では4.9 mass%であったのに対して攪拌を行った場合1.0 mass%に低下した。Zn電析において陰極層で水素析出反応が生じて、電解液を攪拌するとバルク中のH<sup>+</sup>が陰極層に供給されやすく、無攪拌の場合に比べVイオンの加水分解反応速度が遅いので電析膜のV含有率が低下したと考えられる。Fig.10に示すように攪拌下で得られた電析膜においてもVは電析Znの結晶粒界に偏析したが、Vの含有率が低いため粒界に存在するV酸化物領域の幅が無攪拌の場合に比べて小さくなった。そのため、攪拌下で得られた電析膜のZnの分布状況はほぼ均一であった。また、静止液からの電析膜には、Sの分布が認められた。SはZn板状結晶の境界部に濃縮しており、電解液から巻き込まれたものと考えられる。

Fig.11にVO<sup>2+</sup>を含む液(a)および含まない液(b)から得られた電析Znの結晶配向性を示す。1000 A/m<sup>2</sup>以下の低電流密度域では、電析ZnはVO<sup>2+</sup>の有無に関わらず六方稠密晶の基底面である(0001)面に優先配向した。しかし電流密度が1000 A/m<sup>2</sup>を越えるとVO<sup>2+</sup>を含む液では、(0001)面への配向が減少し(11 $\bar{2}$ 2)面に優先配向した。電流密度が高くなるとVの含有率が高くなることから(Fig. 2), 共析したV酸化物が(0001)Zn面の沿面成長を抑制していることが考えられる。

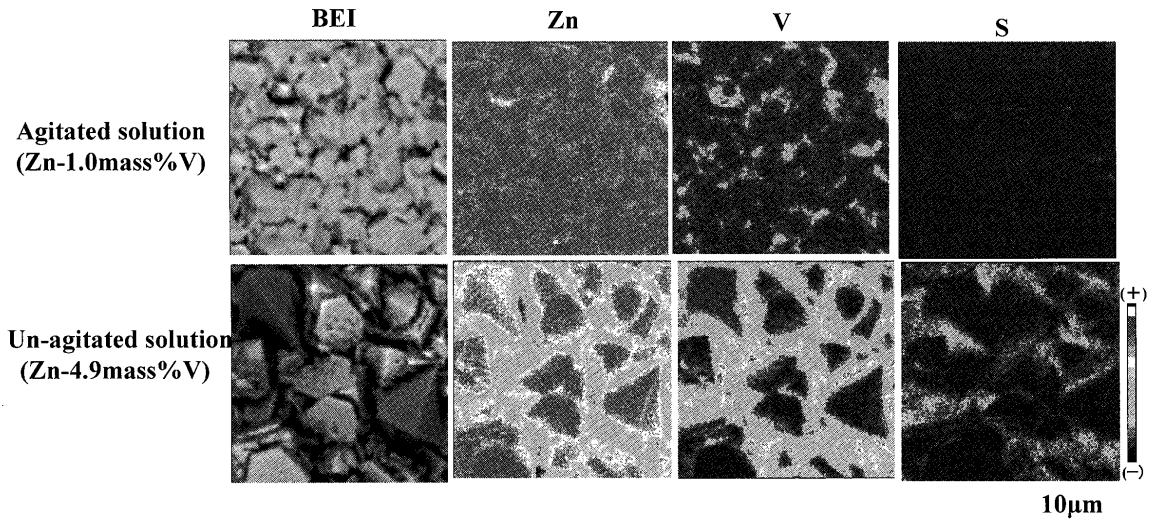


Fig. 10. EPMA images of deposits obtained at 2000 A/m<sup>2</sup> from the agitated and un-agitated solutions of pH 2 (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.52 mol/L, VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0.12 mol/L).

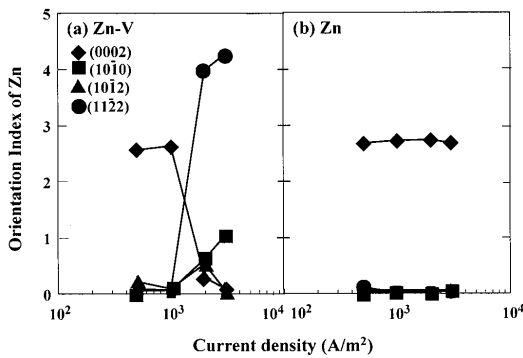


Fig. 11. Crystal orientation of Zn deposited from V-containing and V-free solutions of pH 2.

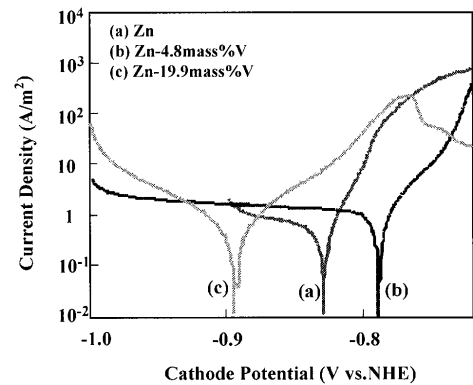


Fig. 12. Polarization curves of Zn-V oxide composite in 3% NaCl solution.

### 3.4 電析膜の分極特性

Fig.12に3% NaCl水溶液中における電析膜の分極曲線を示す。分極曲線は、V含有率が4.8mass%では純Znに比べ貴な方に移行したが、V含有率が19.9mass%になると逆に卑に分極する傾向が見られた。カソード側の分極曲線の形状はV酸化物が共析してもほぼ同じであった。

Fig.13に分極曲線より求めた電析膜の腐食電位を示す。静止液から得られた電析膜の腐食電位は、V含有率により変化し、V含有率が5mass%以下の領域ではV元素が共析することにより貴な方に移行したがV含有率が5mass%を越えるとV含有率の増加に伴い卑な方に移行した。V含有率が5mass%以下の電析膜ではV酸化物の共析によりZn溶解反応のアノード分極曲線が貴に移行しているため、腐食電位も貴に移行したと考えられる。これはV酸化物の導電率が極めて小さいため、一種のバリアー効果を発揮したためと考えられる。V含有率が5mass%を越えると腐食電位が卑になった原因については不明であるが、V含有率が高くなると皮膜に深いクラックが生じ、表面の粗度も大きくなっていることから表面の形態が腐食電位に影響を及ぼ

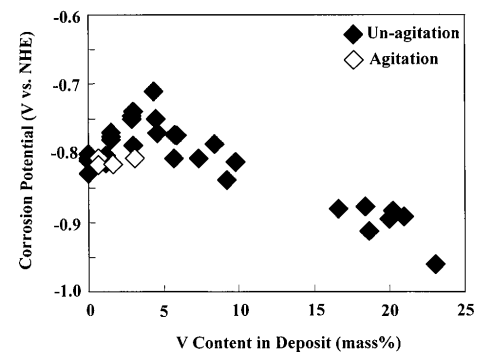


Fig. 13. Relationship between V content and the corrosion potential of Zn-V oxide composite in 3% NaCl solution.

していることが考えられる。

Fig.14に分極曲線より求めた電析膜の腐食電流密度を示す。静止液から得られた電析膜の腐食電流密度にはバラツキが多く、V含有率と腐食電流密度との間に明確な相関関係は認められなかった。一方、電解液を攪拌して得られた電析膜は静止液からの場合に比べその腐食電流密度が小さ

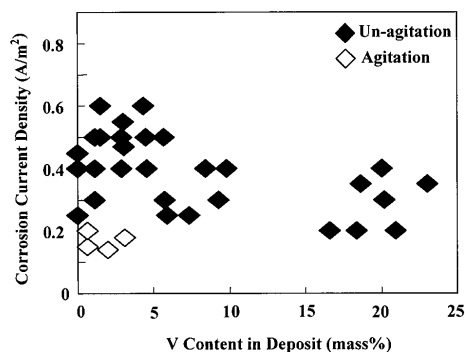


Fig. 14. Relationship between V content and the corrosion current density of Zn-V oxide composite in 3% NaCl solution.

くなる傾向が見られた。電析膜のV酸化物の分布状態は電解液を攪拌した方が均一になっていることから、V元素の均一性が腐食電流密度に影響を及ぼしている可能性がある。

#### 4. 結言

$Zn^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  を含む硫酸塩水溶液から Zn-V 系電析を行い、その電析挙動と得られた電析膜の構造と分極特性を調査した結果、以下のことが明らかとなった。電析膜の XPS スペクトルより、V 元素は V イオンの加水分解反応により酸化物の形で取り込まれていることが示された。電析膜の V 含有率は、電解液の pH および電流密度が高くなる程増加した。これらの条件下では陰極界面での水素析出量が増加し、V イオンが加水分解し易くなったためと考えられる。SEM, EPMA 像より、電析膜の V 元素は、Zn 板状結晶のエッジ部に偏析していることが分かった。電解液を攪拌すると電析膜の V 含有率は低下したが、V 元素の分布の均一性は改善された。3% NaCl 水溶液中における電析膜の分極

曲線より、V 含有率が 5 mass% 以下の電析膜では V 酸化物の共析により Zn 溶解反応のアノード分極曲線が貴に移行していることが分かった。また、腐食電流密度は、電解液を攪拌して得られた電析膜の方が静止液から得られた電析膜より小さくなった。

本研究は、鉄鋼研究振興助成（第 15 回）により行なわれました。ここに謝意を表します。

#### 文 献

- 1) T.Kanamaru, S.Suzuki and K.Arai: Proc. of 2nd Int. Conf. On Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '92), ISIJ, (1992), 331.
- 2) A.Takahashi, Y.Miyoshi and T.Hada: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 954.
- 3) H.Nakano, S.Oue, F.Yoshinaga, T.Akiyama and H.Fukushima: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54** (2003), 523.
- 4) K.Nishimura, H.Shindo, H.Nomura and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 174.
- 5) K.Nishimura and H.Shindo: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1278.
- 6) K.Nishimura, S.Shimazu, H.Nomura, H.Shindo, K.Asai and H.Matsuda: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1507.
- 7) J.Kawafuku, J.Katoh, M.Toyama, H.Nishimoto, K.Ikeda and H.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 995.
- 8) 佐藤廣士：第 138・139 回西山記念技術講座，表面処理技術の進歩と今後の動向，日本鉄鋼協会編，東京，(1991)，101.
- 9) H.Nishimoto: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1631.
- 10) K.Ikeda: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1632.
- 11) Y.Morimoto, M.Kurosaki, K.Honda, K.Nishimura, A.Takahashi and H.Shindo: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 161.
- 12) T.Shimizu, F.Yoshizaki, Y.Miyoshi and A.Ando: **89** (2003), 166.
- 13) T.Aoki, Y.Miyoshi and T.Kittaka: Proc. of 3rd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '95), ISIJ, (1995), 463.
- 14) S.Oue, H.Nakano, S.Kobayashi, T.Akiyama, H.Fukushima and K.Okumura: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53** (2002), 920.
- 15) K.S.Willson and J.A.Rogers: *Tech. Proc. Am. Electroplaters Soc.*, **51** (1964), 92.
- 16) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press, (1966).
- 17) H.Fukushima, T.Akiyama and K.Kiyotani: *J. MMIJ*, **109** (1993), 861.
- 18) H.Nakano, T.Ohgai, H.Fukushima, T.Akiyama and R.Kammel: *Metall.*, **55** (2001), 676.
- 19) H.Nakano, S.Oue, S.Akiyama, H.Fukushima, K.Araga, K.Okumura and H.Shige: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 801.