

溶融Zn中の酸素ポテンシャルにおよぼす MnおよびCrの影響

松原 茂雄*・傳 達博*・中本 一成*・片山 巖*²・飯田 孝道*²

Effects of Manganese and Chromium on the Oxygen Potential in Liquid Zinc Bath

Shigeo MATSUBARA, Tatsuhiro TSUTAE, Kazunari NAKAMOTO, Iwao KATAYAMA and Takamichi IIDA

Synopsis : Control of the free aluminum concentration in a hot dip galvanizing bath is of great importance for producing galvanized steel sheets. Since aluminum has much greater affinity for oxygen than zinc, the oxygen potential of Zn-Al-O bath may be determined only by the following equilibrium reaction;

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al}(\text{in Zn}) + 3\text{O}(\text{in Zn})$ when the aluminum concentration in the bath is relatively small. Aluminum sensor based on the emf method using the zirconia solid electrolyte has been devised by utilizing the above equilibrium relation.

In this paper, pure manganese or chromium has been employed as a deoxidizer for molten zinc and the effect of these additives on the oxygen potential in molten zinc has been investigated by emf measurements using the cells below.

(-) $\text{W}|\text{O}(\text{in Zn-Me})|\text{ZrO}_2(+8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)|\text{In}, \text{In}_2\text{O}_3|\text{W}(+)\text{Me}; \text{Mn or Cr}$

The above cells responded quickly and showed stable emfs with fairly good reproducibility. From the analysis of such emf values at temperatures between 450~650°C, the following relationships between additive concentration and cell emf for two cells at 450°C were obtained;

$$E/\text{mV} = 34.5 \ln[\text{Mn}]/\text{mass}\% + 380.1, 0.03 \leq [\text{Mn}]/\text{mass}\% \leq 0.99$$

$$E/\text{mV} = 11.0 \ln[\text{Cr}]/\text{mass}\% + 408.7, 0.0007 \leq [\text{Cr}]/\text{mass}\% \leq 0.276$$

Also, the analysis of above results suggests that the emf method using zirconia solid electrolyte is applicable down to $\text{Po}_2/\text{Pa} = 10^{-40}$ at 450°C. It has been confirmed by calculating the value of $P_{\ominus}$ that the portion of electronic conduction in the above zirconia solid electrolyte was negligibly small.

Key words : hot dip galvanizing ; aluminum sensor ; zirconia solid electrolyte ; zirconia sensor ; manganese ; chromium ; dissolved oxygen.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) の製造においては、浴中Al濃度のコントロールが重要である^{1)~3)}。現状では、Zn浴からサンプリングした試料について蛍光X線によるAl濃度分析が行われているが、必ずしも十分満足する成果が得られているとはいいがたく、めっき皮膜の合金化度や相組成のばらつきを少なくするためには、高温状態のままで精度よく溶存Al濃度を決定する方法が望まれる。

そこで溶融亜鉛めっき浴のAl濃度を測定する方法として、液体金属・合金中の酸素の活量測定⁴⁾⁵⁾に従来から用いられているジルコニア固体電解質起電力法^{6)~10)} (以下、単に起電力法と称す) の適用を検討している。

この方法は適正なセル構成 (固体電解質、参照極、リード材) を持つジルコニア酸素センサーをZn浴中に浸漬すると、直ちに浴中の酸素分圧が測定でき、その酸素分圧は溶存Al濃度に大きく依存することを利用して、間接的に溶存

Al濃度が定量できるという原理を用いるものである。

これまでの研究により、固体電解質には8 mol%の Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 、参照極には $\text{In-In}_2\text{O}_3$ 、 Zn-ZnO または $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$ 、リード材にはタングステン線を用いると、溶融純Zn中の酸素ポテンシャルは精度よく測定できること¹¹⁾、Zn-Al浴の測定ではAl量と起電力はよい相関関係を示すこと¹²⁾が判明している。

しかしながら、Alを含む浴の測定では、得られる起電力の初期応答性、安定性および再現性が、純Zn浴での場合に比べかなり劣るという結果が得られた。

本報では、Alと同様にZn浴に添加すると脱酸剤として作用し、Zn浴の酸素分圧を大きく低下させることが期待できる元素としてMnおよびCrを選択し、前報¹²⁾と同様の起電力測定実験を行い、得られるセル起電力の特性、添加元素濃度とセル起電力 (酸素分圧) の関係などを調査することにした。

平成4年10月5日受付 平成5年3月5日受理 (Received on Oct. 5, 1992; Accepted on Mar. 5, 1993)

* 日新製鋼(株)加工技術研究所 (Forming Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 1 Tsurumachi Amagasaki 660)

* 2 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

2. 実験方法

2・1 ジルコニア固体電解質セルの構成

固体電解質には、前報¹²⁾に従って 8 mol% の Y_2O_3 で安定化された ZrO_2 丸底一端閉管 (共沈タイプ、外径 6.5mm、内径 4.5mm、長さ 50mm、(株)ニッカト製) を使用した。この固体電解質管の管底に後述の参照極を充填し、リード線を挿入したものを一方の極とした。固体電解質管は、その上端開口部に不透明石英管 (外径 4.4mm、内径 3.5mm、長さ 500mm) をジルコニアセメントにより接合し、保持した。参照極としては、前報¹²⁾と同様純度が 99.99mass% の In 粒子 (粒径 0.5~1.0mm) と In_2O_3 粉末 (市販特級試薬) を 20:1 の重量比で混ぜた 2 相混合物約 1 g を上述の丸底一端閉管の管底に充填したものを用いた。測定電極および参照電極用のリード線も前報¹²⁾と同様純度 99.97mass%、線径 0.5mm のタングステン線¹³⁾を脱脂して用いた。測定電極用のリード線は上述と同じサイズの不透明石英管に通し、その先端約 20mm 程度を浴中に露出させて使用した。

2・2 試料浴の溶製および分析

Al の他に Zn 浴に添加すると脱酸剤として作用する可能性のある元素としては、たとえば、Fig. 1 の Ellingham 図から Mg, Cr, Mn, Ti, Si, V, B などが挙げられる。これらの各元素の Zn との二元系平衡状態図¹⁴⁾から、Si, V および B については 450°C 程度の低温では、液体 Zn への溶解度が極めて小さく、濃度の正確な定量が困難なことが予想された。また、Mg に関しては Zn との比重差が大きく、本実験条件下では浴中の Mg は短時間で存在しなくなることが予備実験で確かめられた。そこで、添加する元素としてある程度の溶解度と安定性を有する Cr, Mn および Ti のうち今回は Mn と Cr

を選択した。

試料浴は常に大気雰囲気中に保たれている。黒鉛るつぼ (JIS No. 6) に熔融試料として純度 99.99mass% 以上の Zn インゴット (総計で約 5 kg) を入れ溶解後、小片状 Mn (純度 99.9mass% 以上) または Cr 粒子 (純度 99.99mass% 以上) を上方より浴中に所定量添加して溶製した。なお、Mn や Cr は Al に比べ融点がかなり高いため、450°C と温度の低い Zn 浴への溶解速度が遅いと考えられる。そこで予備実験として、これらの金属添加後の Zn 浴への溶解挙動を、後述の浴のサンプリングと I.C.P 分析により調べた。

浴のサンプリングは、上端に注射器を取り付けた上述と同じサイズの不透明石英管を用いて行った。浴の深さは 120mm であり、サンプリング位置としては Mn や Cr の未溶解粒子や酸化物の存在を想定して、浴の中心線上で浴自由表面より深さ 10, 60 および 110mm とした。浴への Mn や Cr の添加直後と毎回のサンプリング終了後に、アルミナ保護管を用いて浴に一定量の攪拌を加えた。採取した試料から約 1g を切り出し、表面に残存している石英を完全に除去した後、さらに円筒粒子状に切断し、6 規定の硝酸に溶かして I.C.P 分析に供した。分析対象元素としては、黒鉛るつぼを使用していることや、供試材の微量不純物元素を考慮して添加元素以外に Al, Fe, Pb, Si, Sb, Cd, Sn, Cu および Ni を選定した。

2・3 起電力の測定

実験操作を以下に示す。Fig. 2 に示す実験装置において、浴温測定用の K 熱電対 (JIS 0.4 級) や測定電極用リード線は、予め浴中の所定の位置 (浴の中央部、深さ 80mm) に浸漬しておく。浴温近傍の温度で 10~15min 予熱した固体電解質セル本体を予熱炉から実験炉へすばやく移し、測定電

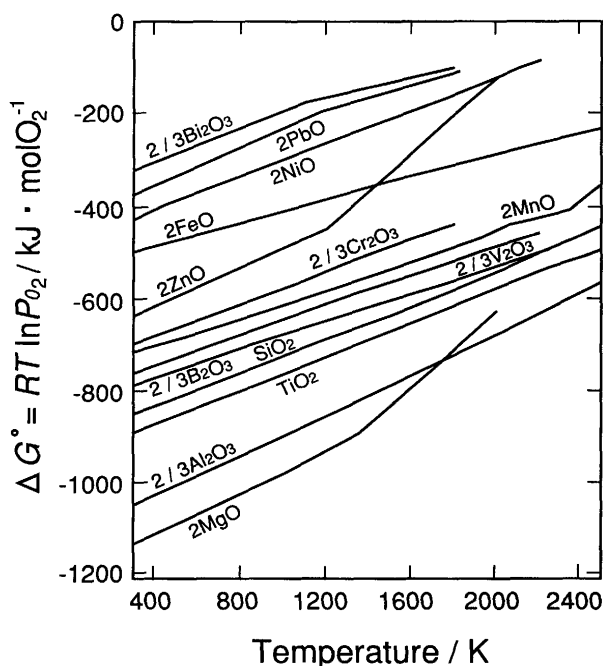


Fig. 1. Ellingham diagram.

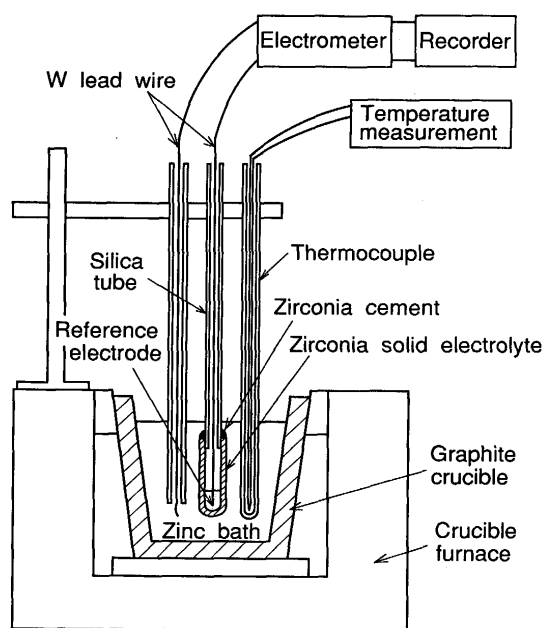


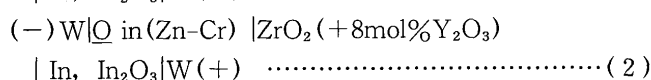
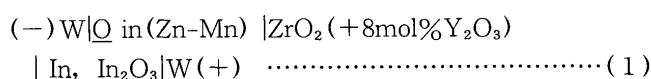
Fig. 2. Schematic representation of the experimental assembly.

Table 1. Additives and bath conditions.

Additive	Shape	Purity (mass%)	Concentration (mass%)	Temperature (°C)
Mn	Lump	99.9	0.03~0.99	450~650
Cr	Particle	99.99	0.0007~0.276	450~650

極用リード線の近傍に浸漬する。セルの起電力およびセル本体近傍の浴温は、ペンレコーダー（横河電機（株）製 LR-4110、内部抵抗 1MΩ）で記録するとともに、ICメモリーカードにも記憶させた。

起電力の測定は、(1)および(2)で示すセルについて、Table 1の実験条件に従った。



なおMnおよびCrの濃度は、それぞれの二元系平衡状態図¹⁴⁾における450°CでのMnおよびCrの溶解度を考慮して設定した。起電力の温度依存性を調べるため、浴温は450~650°Cの範囲で変化させた。

3. 実験結果および考察

3・1 Zn-Mn浴、Zn-Cr浴のMnおよびCr濃度の時間的変化

Fig. 3は、熔融Zn中へのMn添加後の浴中のMn濃度の時間的変化の一例を示している。Mnは0.3mass%を目標に配合したが、添加1h後では、その20%程度しか溶解しておらず、10min程度で溶解が完了するAlに比べ、溶解はかなり遅いという結果が得られている。添加15h後に、Mn濃度は配合値の90%まで達した。それ以後は、約0.0005mass%/hの割合で濃度が減少しており、大気によりMnが酸化されたためと考えられる。未溶解のMn粒子や酸化により生成するMnOが浴中にある程度浮遊分散していることを想定して、サンプリング位置を浴自由表面から深さ10mm、60mm（半分の

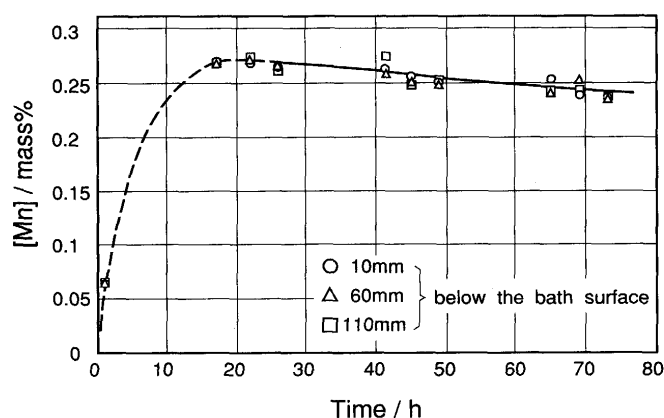


Fig. 3. Variation of the manganese concentration in Zn-Mn-O bath with time.

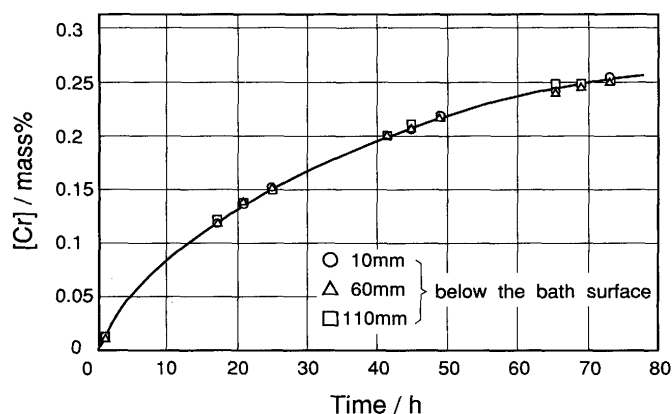


Fig. 4. Variation of the chromium concentration in Zn-Cr-O bath with time.

深さに相当) および110mm（底から10mmに相当）の3水準としたが、一連の測定を通じて有意な差は認められなかった。

次にCr濃度の時間的変化の一例をFig. 4に示す。Crについても0.3mass%を目標に配合したが、Mnの場合よりもさらに溶解が遅く、添加1h後では添加量の5%程度、15h後でも30%強しか溶解しなかった。Cr濃度は、その後約90hで極大値に達した後に、約0.0007mass%/hの割合で濃度が減少した。これも大気によりCrが酸化されたためと考えられる。Mnの場合と同様に、サンプリング位置を3水準としたが、一連の測定を通じて有意な差は認められなかった。従って浴のサンプリングは、上述の深さ範囲内であれば特に制約されず基本的には1ヵ所でよい。

以上の結果に基づきZn-Mn浴については、浴中Mn濃度がほぼ落ち着く20h経過後より、Zn-Cr浴の場合も同様に72h経過後よりそれぞれ起電力測定実験を開始した。また、浴のサンプリング、分析は実験中随時に行い起電力測定時の浴の濃度推移が把握できるようにした。なお、各試料浴の不純物元素としては、Pb、Snがそれぞれ約0.002、0.001mass%で、Al、Fe、Ni、Cu、Si、SbおよびCdについては検出限界以下であった。

3・2 Zn-Mn浴の酸素ポテンシャル測定

Fig. 1のEllingham図より、Alと同様にMn、Cr、Tiなどは酸化物の標準生成自由エネルギーがZnに比較して負の大きな値を取り、酸化しやすい。Zn浴にこれらの元素を添加すると、Zn浴の酸素分圧がZn-ZnO共存の分圧より低下し、測定される起電力が増加することが予想される。そこで、Mn濃度が0.03~0.99mass%で450°CのZn-Mn浴で得られた起電力波形の一例をFig. 5に示す。測定は、ほとんどの場合複数のセンサーを同時に浸漬して行った。Al添加浴の場合には、浸漬直後の起電力は安定値に比べおよそ100mV程度高く、徐々に下がりながら安定に達するという傾向が見られ、初期応答は20min以上と遅い¹²⁾。しかしZn-Mn浴の場合には、上述のような現象は見られず、浸漬直後からセルは

ほぼ安定な起電力を示した。起電力の安定性については、Zn-Al浴の場合には起電力が5～10min程度安定した後徐々に低下する現象が見られたが、Zn-Mn浴ではこのような現象は見られず、数時間内の安定性はFig. 5のMnを含まない純Zn浴の場合と変わらない。再現性については、Zn-Al浴の場合には安定起電力値のばらつき σ が5～10mV以上もあったのに対し、Zn-Mn浴では実験したすべてのMn濃度において5mV以下とよい再現性が得られた。Al添加浴と同様に、Mn濃度の増加とともに安定起電力の値は増加した。

10h以上の長時間連続測定では、起電力のわずかな減少が認められた。しかしながら、これは浴中のMn濃度の変化によるものであることが浴の分析により判明し、センサーとしては極めて安定なことが確かめられた。

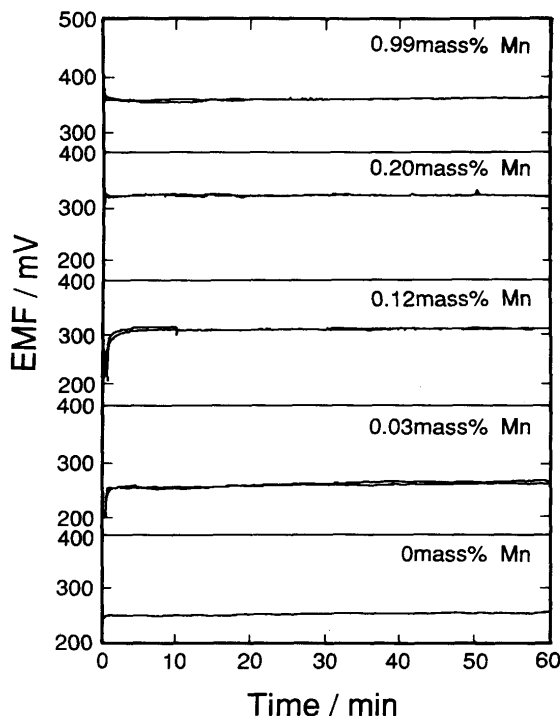


Fig. 5. Example of the emf curve of cell: (–) W|Q in (Zn–Mn)|ZrO₂ (+ 8 mol % Y₂O₃)|In, In₂O₃|W(+).

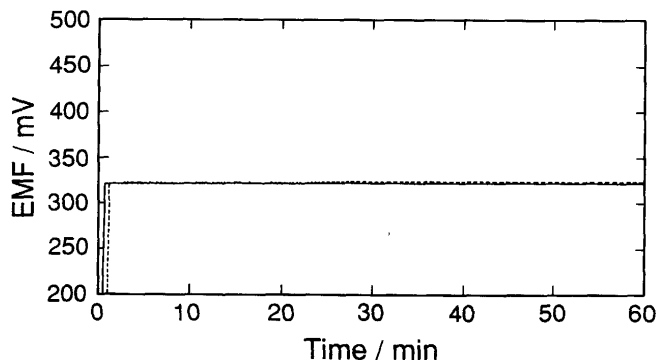


Fig. 6. Example of the emf curve of cell at 550°C: (–) W|Q in (Zn–0.22mass%Mn)|ZrO₂ (+ 8 mol%Y₂O₃)|In,In₂O₃|W(+).

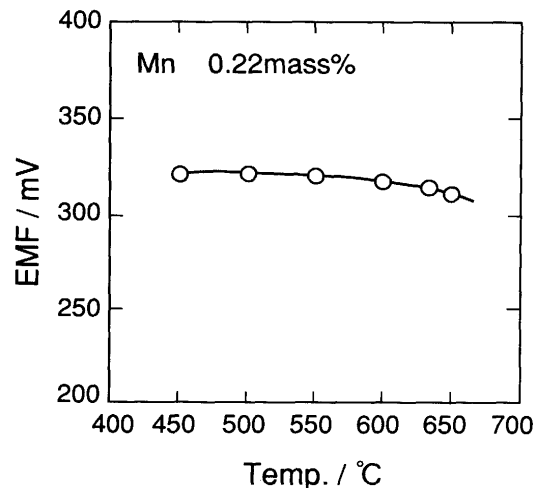


Fig. 7. Temperature dependence of the emf of cell: (–) W|Q in (Zn–Mn)|ZrO₂ (+ 8 mol%Y₂O₃)|In, In₂O₃|W(+).

浴温が550°C以上の場合の起電力波形の一例をFig. 6に示す。起電力の初期応答は、純Zn浴の場合と同程度に速く、この傾向は500°C以上ではほとんど同じであり、またFig. 6には示していないが550°C以上の高温では安定起電力値のばらつき σ が小さくなるという結果が得られた。起電力の温度依存性は、Fig. 7に示すように450～500°Cの範囲では明瞭には認められず、純Zn浴、Zn-Al浴の場合と同様測定に際して起電力の温度補正をする必要がなく、センサーとしては好都合である。しかし500°C以上では起電力はわずかに減少する傾向を示し、特に600°C以上ではその傾向がより顕著であった。

3・3 Zn-Cr浴の酸素ポテンシャル測定

Cr濃度が0.0007～0.276mass%で450°CのZn-Cr浴で得られた起電力波形の一例をFig. 8に示す。起電力の初期応答については、Zn-Mn浴の場合に比べ平均的にはやや遅いようである。しかし、安定性や再現性はZn-Mn浴と同程度によく、起電力が約400mVと最も高い0.276mass%Cr浴の場合でも、起電力が徐々に低下する現象は見られなかった。

10h以上の長時間連続測定では、起電力のわずかな減少が認められた。これは、上述のZn-Mn浴の場合と同様に浴中Cr濃度の減少によるものであることが浴の分析により確かめられた。なおZn-Cr浴では、起電力の減少はZn-Mn浴の場合に比べやや少なかった。これは、浴中Cr濃度の時間的な変化がZn-Mn浴と同程度でも、起電力の濃度依存性がZn-Mn浴の場合よりも小さいことによる。

浴温が550°C以上の場合の起電力波形の一例をFig. 9に示す。起電力の初期応答は、純Zn浴の場合と同程度に速いことがわかる。Fig. 9には示していないが、550°C以上の高温では安定起電力値のばらつき σ が小さくなるという結果が得られた。起電力の温度依存性は、Zn-Mn浴の場合と異なりFig. 10のように比較的大きな正の依存性を示した。

なお、リード線として用いたタングステン線は、650°Cの

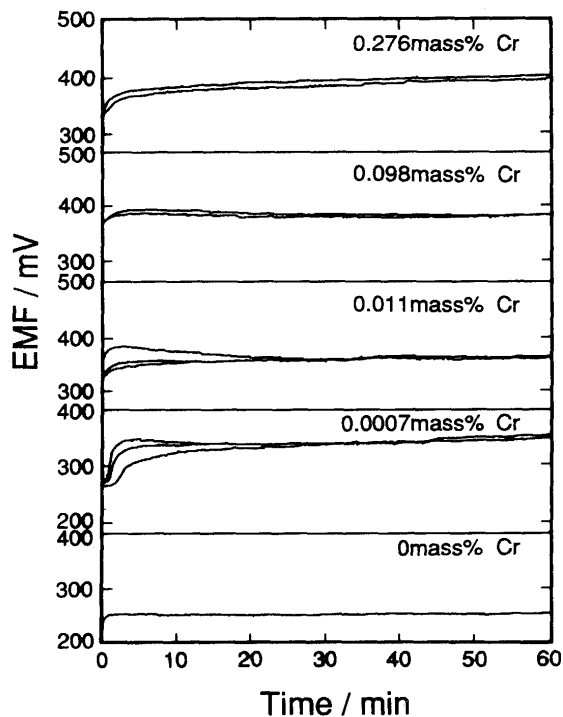


Fig. 8. Example of the emf curve of cell: (-) W|O in (Zn-Cr) | ZrO₂ (+ 8 mol % Y₂O₃) | In, In₂O₃ | W (+).

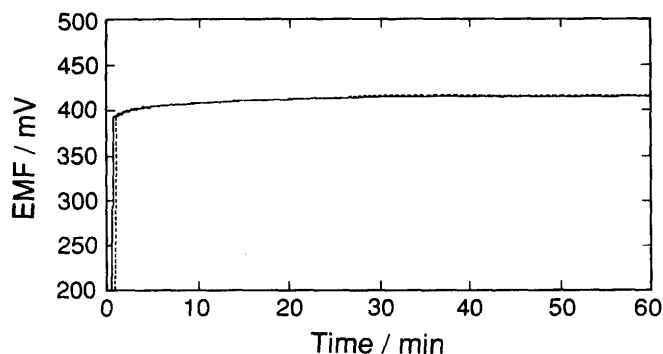


Fig. 9. Example of the emf curve of cell at 550°C: (-) W|O in (Zn-0.26mass% Cr) | ZrO₂ (+ 8 mol % Y₂O₃) | In, In₂O₃ | W (+).

実験浴や参照極に50h浸漬した後も、浴成分や参照極と反応していないことを確認した。

3・4 起電力と浴中Mn, Cr濃度の関係

以上の実験で得たIn-In₂O₃参照極に対する起電力と浴中Mn, Cr濃度の関係をFig. 11に示す。

一連の実験データを最小2乗法で整理することにより、(3)式に示すように起電力E (mV) は、浴中Mn濃度 [Mn] (mass%) の対数と直線関係にあることがわかった。

$$E/\text{mV} = 34.5 \ln[\text{Mn}]/\text{mass\%} + 380.1 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 $0.03 \leq [\text{Mn}]/\text{mass\%} \leq 0.99$

Zn-Cr浴の場合も同様に、(4)式で与えられた。

$$E/\text{mV} = 11.0 \ln[\text{Cr}]/\text{mass\%} + 408.7 \quad \dots\dots\dots (4)$$

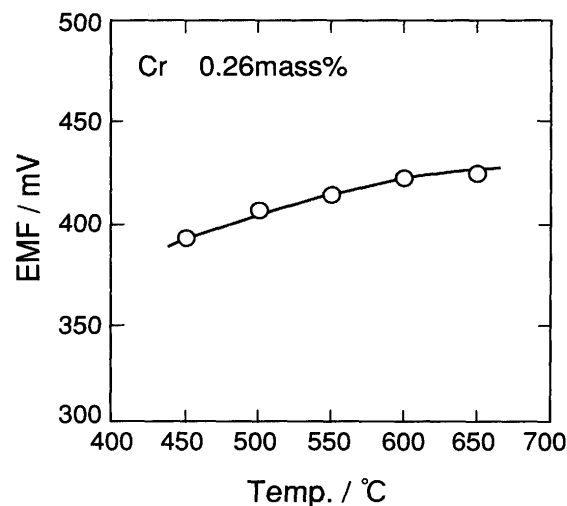


Fig. 10. Temperature dependence of the emf of cell: (-) W|O in (Zn-Cr) | ZrO₂ (+ 8 mol % Y₂O₃) | In, In₂O₃ | W (+).

ただし、 $0.0007 \leq [\text{Cr}]/\text{mass\%} \leq 0.276$

両者の場合に使用した参照極は同じであるので、Fig. 11の左側縦軸のセル起電力から、右側縦軸に示す浴の酸素分圧が次の手順に従い計算できる。

Nernstの式より、起電力Eと測定電極側の酸素分圧P_{O₂'}および参照電極側の酸素分圧P_{O₂'}の関係は、

$$E = (RT/4F) \ln(P_{O_2}'/P_{O_2}') \quad \dots\dots\dots (5)$$

で示される。

ただし、R: 気体定数 8.3144 (Jmol⁻¹K⁻¹)

F: Faraday定数 96485 (Cmol⁻¹)

参照電極 (In-In₂O₃) 側のP_{O₂'}と温度Tの関係¹⁵⁾は、(6)式で与えられる。

$$\Delta G^{\circ}_{\text{In}_2\text{O}_3}/\text{Jmol}^{-1} = -RT \ln P_{O_2}'^{-3/2} \\ = -916560 + 318.3T/K \quad \dots\dots\dots (6)$$

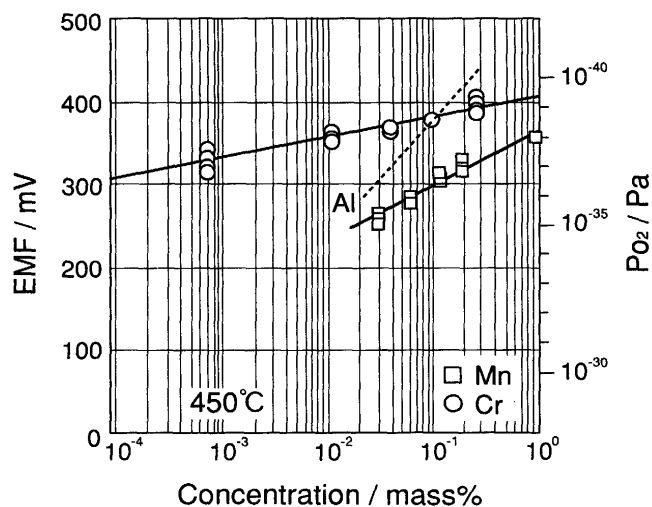


Fig. 11. Relationship between additive concentration in molten zinc and steady cell emf and oxygen potential of the bath.

(5), (6)式より起電力Eと温度Tがわかれば, 測定電極側の P_{O_2}'' が求まる。

このような手順により, 縦軸左側の起電力に対応する測定電極側の P_{O_2}'' を縦軸右側に目盛った。起電力の測定結果との対比から, 450°Cにおいて $P_{O_2}/Pa=10^{-40}$ まで安定かつ再現性ある起電力が測定可能なことが示された。

なお, Fig. 11には前報¹²⁾の結果であるAlの場合のデータがつけ加えてある。

3・5 イオン輸率の検討

MnやCrを含むZn浴での起電力測定においては, セルの起電力が比較的長い間安定な値を示したが, 浴が低温かつ低酸素ポテンシャルであること ($P_{O_2}/Pa < 10^{-35}$, 450°C) を考慮すると, 固体電解質中のイオン輸率について検討しておく必要がある。そこで, 以下の手順に従いイオン輸率に関する検討を行った。

まず, $P_{\ominus}$ (n型伝導とイオン伝導とが等しくなる酸素分圧) の値を, Iwaseら¹⁶⁾が8 mol%の Y_2O_3 で安定化された ZrO_2 について, 1000°C以上の高温で実測して得た(7)式により推算した。

$$\log(P_{\ominus}/Pa) - \log(101325) = 18.08 - 6.24 \times 10^4/T \cdots (7)$$

$T/K=723$ を(7)式に代入して, (8)式を得る。

$$P_{\ominus}/Pa = 6.0 \times 10^{-64} \cdots (8)$$

Schmalzried¹⁷⁾¹⁸⁾によると, イオン伝導だけでなく電子伝導も考慮した場合の固体電解質セルの電圧 E^* は, (9)式で与えられる。

$$E^* = \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{P_h^{1/4} + P_{O_2}''^{1/4}}{P_h^{1/4} + P_{O_2}'^{1/4}} + \ln \frac{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}'^{1/4}}{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}''^{1/4}} \right) \cdots (9)$$

ここで, P_h は正孔による電導度がイオン伝導度と等しいときの P_{O_2} を表す。今回のセル構成の場合, 低い酸素分圧での測定になるので, (9)式の右辺第1項は無視できる。(8)式の $P_{\ominus}$, E^* として実測したセル起電力および参照電極の酸素分圧 P_{O_2}' を(9)式に代入すると, 測定電極の酸素分圧 P_{O_2}'' が求まる。

$$P_{O_2}''/Pa = 3.079 \times 10^{-39} \cdots (10)$$

また, (5)式より直接 P_{O_2}'' を求めると, (11)式のようになる。

$$P_{O_2}''/Pa = 3.079 \times 10^{-39} \cdots (11)$$

(10), (11)式の比較から明らかなように, 電子伝導を考慮した場合と考慮しない場合の P_{O_2}'' が一致することから, 高温での $P_{\ominus}$ の測定結果が低温まで成立すると仮定すると, 本実験の場合には電子伝導の影響が無視できるほど小さいと結論できる。

4. 結言

溶融亜鉛めっき浴の溶存Alの濃度を定量する方法として, ジルコニア固体電解質起電力法の適用を検討している。本報では, 固体電解質として Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 , 参照極としてIn-In $_2O_3$ を用い, Alと同様に溶融Zn浴に添加すると, 脱酸剤として作用するMnおよびCrについて, 溶存酸素に及ぼす影響などを調べた。得られた知見は, 以下の通りである。

1) (−)W | Q in (Zn-Me) | ZrO_2 (+ 8 mol% Y_2O_3) | In, In $_2O_3$ | W (+)セルは, 450~650°Cで極めて安定かつ再現性ある起電力を示した。ただし, Me; MnまたはCr。

2) 一連の測定より起電力E(mV)と浴中Mn, Cr濃度[Mn], [Cr] (mass%)の関係は, 次式で与えられた。

$$\text{Zn-Mn浴: } E/mV = 34.5 \ln[Mn]/\text{mass\%} + 380.1$$

$$\text{ただし, } 0.03 \leq [Mn]/\text{mass\%} \leq 0.99$$

$$\text{Zn-Cr浴: } E/mV = 11.0 \ln[Cr]/\text{mass\%} + 408.7$$

$$\text{ただし, } 0.0007 \leq [Cr]/\text{mass\%} \leq 0.276$$

3) 450°Cにおいて $P_{O_2}/Pa=10^{-40}$ まで安定かつ再現性ある起電力が測定可能なことが示された。

4) Iwaseらが1000°C以上の高温で実測して得た $P_{\ominus}$ に関する式を低温側まで外挿して, 電子伝導を考慮に入れた場合の測定電極の酸素分圧 P_{O_2}'' を推算した。得られた P_{O_2}'' が, Nernstの式から直接算出した P_{O_2}'' と一致することから, 本実験の場合には電子伝導の影響が無視できるほど小さいと結論した。

文 献

- 1) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, **59** (1973), p.131
- 2) 池田卓穂, 岡田 広, 末宗義広, 川口勝徳: 材料とプロセス, **4** (1991), p.663
- 3) 中森俊夫, 土岐 保, 阿部 賢: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1576
- 4) 例えば, R.J.Fruehan: Met. Trans., **1** (1970), p.3403
- 5) D.Janke and W.A.Fischer: Arch. Eisenhüttenwes., **46** (1975), p.297など
- 6) 後藤和弘: 鉄と鋼, **62** (1976), p.1265
- 7) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, **67** (1981), p.1899
- 8) 片山 巖, 幸塚善作: 日本金属学会会報, **24** (1985), p.630
- 9) 片山 巖, 幸塚善作: 日本金属学会会報, **25** (1986), p.528
- 10) 岩瀬正則: 鉄と鋼, **75** (1989), p.379
- 11) 松原茂雄, 中本一成, 広瀬祐輔, 片山 巖, 飯田孝道: 日本金属学会誌 (投稿中)
- 12) 松原茂雄, 中本一成, 広瀬祐輔, 片山 巖, 飯田孝道: 鉄と鋼, **79** (1993), p.180
- 13) I.Katayama, A.Iseda, N.Kemori and Z.Kozuka: Trans. JIM, **23** (1982), p.556
- 14) 例えば, M.Hansen and K.Anderko: Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, (1958), p.546 [McGraw-Hill Book co., New York]
- 15) R.A.Rapp: Physicochemical Measurements in Metals Research, Part 2, (1970), Chap. 6C, p.123 [Interscience Pub. New York]
- 16) M.Iwase, E.Ichise, M.Takeuchi and T.Yamasaki: Trans. JIM, **25** (1984), p.43
- 17) H.Schmalzried: Z.Phys. Chem., **38** (1963), p.87
- 18) H.Schmalzried: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **66** (1962), p.572