

## 주철 소지상에 용융알루미늄 도금시 철 규소 및 아연의 영향

崔鍾述 · 文盛昱

연세대학교 공과대학 금속공학과

## Effects of Iron, Silicon and Zinc Contained in Molten Aluminum on Aluminizing of Cast Iron.

Chong Sool CHOI · Sung Wuck MOON

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120

## ABSTRACT

In the case of dipping the Ni-Resist cast iron into molten aluminum with iron content, the thickness of intermetallic compound was remarkably increased with increasing iron content. The thickness was shown by following equation in the range of 1 - 3% iron content;

$$x = 22.5t^{1/2} + 4.47 \cdot t \cdot (\text{Fe}\%). \text{ where, } x \text{ is thickness } (\mu \text{ m}), t \text{ the time (minute), Fe\% the iron wo}$$

When the Ni-Resist cast iron was dipped into the molten aluminum containing zinc content, the intermetallic compound thickness was also increased with increasing zinc contents. And thickness was represented by the following equation in the range of 2 - 10% zinc content;

$$x = 3.46t^{1/2} + 0.27 \cdot t \cdot (\text{Zn}\%).$$

However, in the case of dipping the Ni-resist cast iron into molten aluminum with silicon content, the thickness of intermetallic compound was decreased with increasing silicon content, as shown in the following equation;

$$x = 7.17t^{1/2} - 0.15 \cdot t \cdot (\text{Si}\%).$$

The intermetallic compound formed onto Ni-Resist cast iron was identified to be  $\text{FeAl}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . As the result of hardness measurement, the peak hardness appeared in the intermetallic compound at near interface of the cast iron and the compound.

### 1. 서론

철강재료의 내산화, 내식성 및 내열성을 목적으로 용융알루미늄 도금을 강재 표면에 실시하여 공업적으로 사용해 오고 있다. 강재의 알루미늄 도금층은 순수한 알루미늄층과 금속간화합물층으로 구성되어 있으며, 금속간화합물층에 관한 연구는 지금까지 많이 수행된바 있다. 즉 Dovey와 Woluski<sup>(1)</sup>를 비롯한 여러 연구자<sup>(2-4)</sup>는 금속간화합물층의 고온에서의 내열성을 체계적으로 조사한바 있으며 Morinaga와 Kato<sup>(5)</sup>는 금속간화합물층의 내산화성을 조사하였다. 또한 많은 연구자들은 금속간화합물층의 성분에 대해서도 조사하였다. 어떤 연구자들<sup>(6-7)</sup>은 금속간화합물층이 FeAl<sub>3</sub>라고 주장하는가하면 다른 연구자들<sup>(8-9)</sup>은 금속간화합물층이 Fe<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>라고 주장하고 있다. 한편 Coburn<sup>(10)</sup>은 금속간화합물층이 Fe<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>와 FeAl<sub>3</sub>의 혼합이라고 주장하고 있다.

그러나 최근에와서는 용융알루미늄층의 내열성 및 내산화성 때문에 철강재료 이외에 주철제품에 까지 용융알루미늄 도금의 필요성이 각 방면에서 증대되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구는 주철소지상의 용융알루미늄 도금의 기초 연구로서 주철 중에서도 공업적으로 가장 유망시되는 오스테나이트계 주철인 Ni-Resist 주철을 선정해서 주철의 용융알루미늄 도금시 형성되는 금속간화합물의 성분을 조사하고, 금속간화합물층의 성장에 미치는 철, 규소 및 아연의 영향을 속도론적 입장에서 조사 검토하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시료

본 연구에서 사용한 Ni-Resist 주철의 화학조성은 Table 1과 같다. 이 주철을 상온에서 X-선회절 시험한 결과 Fig. 1-(A)에서 보는바와 같이 기지 조직은 fcc상이었으며 이것을 액체질소(-196℃)중에 30분간 침냉처리한후 다시 X-선회절시험을 하여도 Fig. 1-(B)에서 보는바와 같이 전혀 마르텐사이트상이 나타나지 않았다. 따라서 본 연구에서 사

Table 1. Chemical composition of Ni-Resist Cast iron (wt%)

Ni	Cu	C	Cr	Si	Mn	Fe
15.5	7.3	2.9	2.3	2.8	1.1	bal.

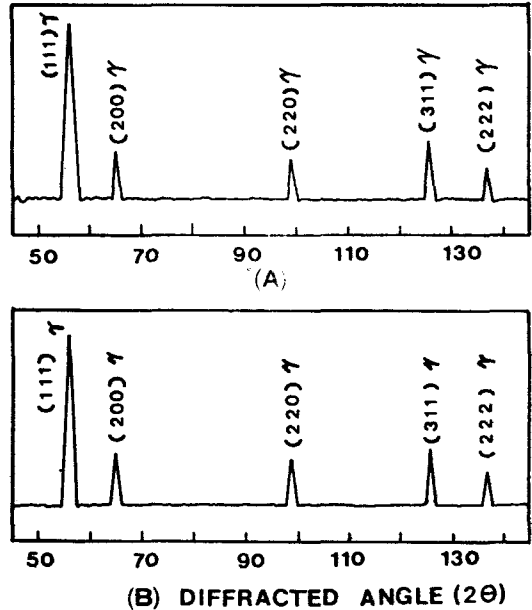


Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of Ni-Resist cast iron (Fe-K<sub>α</sub> Radiation)  
 A) as-received state  
 B) after sub-zero treatment at -196°C for 30min

용한 Ni-Resist 주철은 극저온에서도 안정한 오스테나이트 조직을 나타내는 주철임을 알 수 있다. Fig. 2는 Ni-Resist 주철의 조직사진을 나타낸 것으로 Fig. 2-(A)는 곱게 연마만 행한 상태로, 편상흑연이 균일하게 분포하여 있었으며 Fig. 2-(B)는 10% ferric chloride 용액으로 부식 시킨 경우로 오스테나이트 기지에 편상흑연과 eutectic carbide가 분포하고 있는 것을 볼 수 있다.

#### 2.2 알루미늄에 불순물 원소의 첨가

순도가 99.7%인 공업용 알루미늄 금속을 용해하

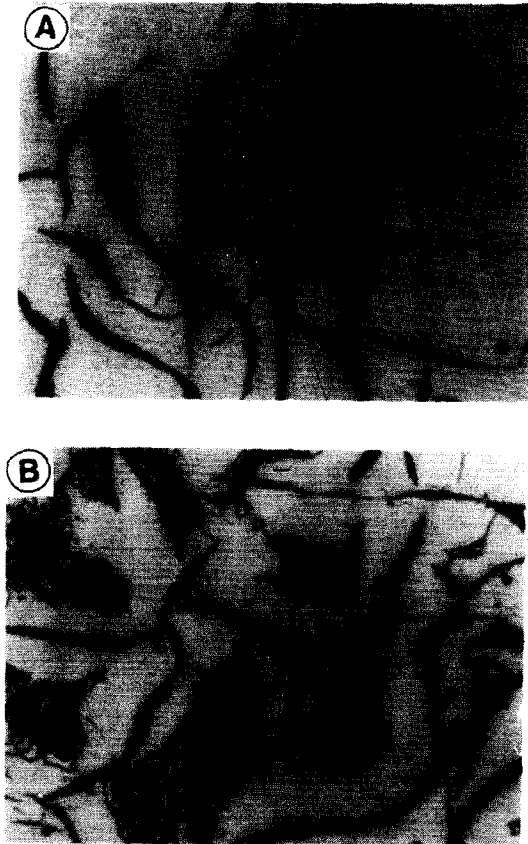


Fig. 2. Optical micrographs at Ni-Resist cast iron. (X400)

- A) as-polished  
B) etched in 10% ferric chloride.

여 철, 규소 및 아연을 각 조성으로 첨가하여 용융 알루미늄 도금을 실시하였다. 알루미늄의 용해는 흑연 도가니 No.2(100mm $\phi$  $\times$ 150mmH)에서 행하였으며 탈가스와 산화방지를 위하여 KCl:NaCl=1:1의 중량비를 갖는 용제를 사용하였으며 용탕온도는 690 $\pm$ 3 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 알루미늄 용탕에 철을 첨가하는 경우에는 Al-50%Fe 모합금을 사용하여 850 $^{\circ}$ C로 유지 시킨 알루미늄 용탕 중에서 모합금을 용해 시킨후 알루미늄 용탕 온도를 다시 690 $^{\circ}$ C로 내렸다. 알루미늄 용탕에 규소를 첨가시킨 경우에는 Al-30%Si 모합금을 사용하였으며 알루미늄

용탕에 아연을 첨가한 경우에는 모합금을 사용하지 않았다.

### 2-3 Ni-Resist 주철의 전처리

일반적으로 금속의 표면은 산화물로 덮혀있고 산화물층 위에는 압연유나 물분자등과 같은 것들로 덮혀있는 흡착층이 존재한다. 그러므로 용융알루미늄 도금 전에 순수한 금속표면을 얻기 위해서는 전처리를 행하여야 한다. 먼저 10 $\times$ 10 $\times$ 2mm크기의 Ni-Resist 주철 시편을 #320의 연마지로 곱게 연마한후 유기용제인 트리크로에틸렌을 사용하여 초음파 세척기에서 5분간 탈지시켰다. 그러나, 형성될 수 있는 얇은 유지막 까지도 완전히 제거하기 위해서 80 $^{\circ}$ C로 유지된 20% NaOH용액 중에서 3분간 알칼리 탈지를 하였으며, 증류수에서의 수세를 거쳐 10% HCl용액 중에서 초음파세척기를 사용하여 3분간 산세를 하고 다시 수세 하였다. 그 후 시편의 빠른 건조를 위해서 시편을 메틸알콜에 담그었고 건조기로 건조시켰다.

### 2-4 용융알루미늄도금

각각의 불순물 원소를 조정 첨가한 690 $\pm$ 3 $^{\circ}$ C로 유지된 알루미늄 용탕에 Ni-Resist 주철을 침지하여 용융알루미늄 도금을 실시하였다. 알루미늄 용탕의 온도를 정확히 측정하기 위하여 열전대의 보호관으로 열충격저항성이 비교적 우수하며 알루미늄 용탕에 용해되지 않는 석영관을 사용하여 시편의 침지 깊이와 같은 위치에서 알루미늄 용탕의 온도를 측정하였다. 또한 Ni-Resist 시편의 한쪽 끝부분에는 Drill로 구멍을 뚫은 다음 일정한 길이의 kanthal선을 걸어 로의 윗부분에 고정 부착시켜 항상 같은 깊이에 시편이 침지될 수 있도록 하였다. 각 시편이 알루미늄 용탕에 침지된 시간은 1~9분이었으며, 용융알루미늄 도금후 시편들은 모두 공냉하였다.

### 2-5 금속간화합물층의 관찰 및 두께측정

Ni-Resist 주철 소지상에 형성된 금속간화합물층

의 두께 및 형상을 관찰하기 위하여 시편의 단면을 연마하여 10%NaOH 용액으로 부식 시켰다. 금속간 화합물층의 두께 측정은 눈금이 부착된 금속현미경으로 관찰하였으며 불규칙한 요철 형상을 가진 경우는 50회 이상 두께를 측정하여 평균값을 취하였다.

2 - 6 EPMA 및 X-선 회절시험

금속간화합물층의 성분을 알아보기 위해서 EPMA 및 X-선회절시험을 하였다. X-선회절시험은 용융 알루미늄 도금된 시편으로 부터 금속간화합물층 만을 기계적으로 채취해서 Fe-K $\alpha$  선으로 회절시험 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3 - 1 알루미늄용탕에 철을 첨가한 경우

Fig.3은 알루미늄 용탕에 철을 첨가한 경우에 형성된 금속간화합물층의 광학현미경 조직사진이다. Fig.3-(A)에서 편상흑연이 보이는 아래부분이 Ni-Resist 주철 소지상이고, 가운데 검은 띠모양으로 나타나 있는 부분이 금속간화합물층이다. 철을 알

루미늄 용탕에 첨가 했을 경우에 형성되는 금속간 화합물층은 알루미늄층과 금속간화합물층의 계면과 금속간화합물층과 소지와 의 계면이 모두 평활하다. Fig.4는 침지시간에 따른 금속간화합물층의 두께변화를 나타낸 것으로 침지시간이 길어짐에 따라 두께는 증가하며 동일시간에서 알루미늄 용탕 중의 철의 함량이 증가할수록 두께가 증가함을 알수 있다. 금속간화합물층의 두께를 최소자승법을 이용하여 침지시간과 철의 함량으로 나타내면 다음과 같다.

$X=22.50t^{1/2}+4.47 \cdot t \cdot (Fe\%) \dots\dots (1)$  여기서, X는 금속간화합물층의 두께 $\mu m$ , t는 침지시간(분), Fe%는 알루미늄 용탕에 첨가한 철의 중량%를 나타낸다. Fig.5는 1%Fe를 알루미늄 용탕에 첨가한 경우, 침지시간의 자승근에 대한 금속간화합물층의 두께변화를 나타낸 것이다. 만약 금속간화합물층의 성장이 금속간화합물층을 통한 알루미늄의 확산에 의해서만 지배 된다고 한다면,  $X=K \cdot t^{1/2}$  (X; 두께, K; 상수, t; 침지시간)의 식을 만족하므로 직선으로 나타나야 하지만 실험값은 일정시간 경과후에 직선관계를 벗어나서 더 두꺼운 값을 나타냈다. 이러한 이유는 용탕 중에 있던 철이 직접 금속간화합물층 형성에 참여했기 때문이라고 생각된다.

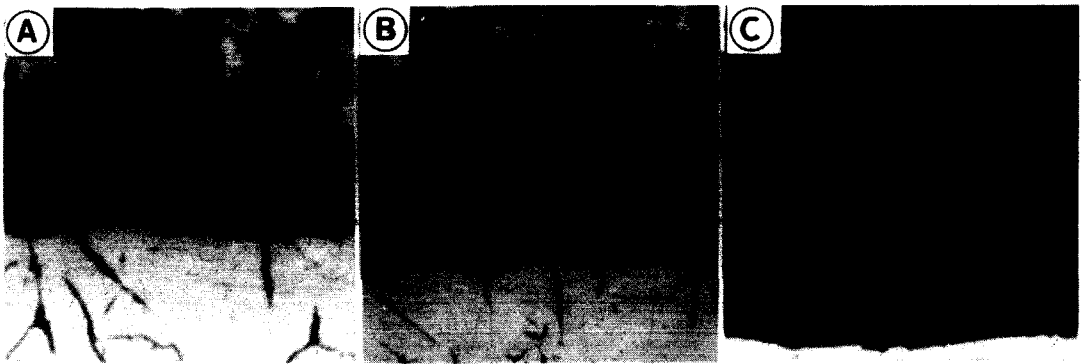


Fig. 3. Optical micrographs of intermetallic compound formed during dipping in molten aluminum with various iron contents at 690°C (X200).

- A) dipped in Al-1%Fe molten bath for 5 min
- B) dipped in Al-2%Fe molten bath for 5 min.
- C) dipped in Al-3%Fe molten bath for 9 min.

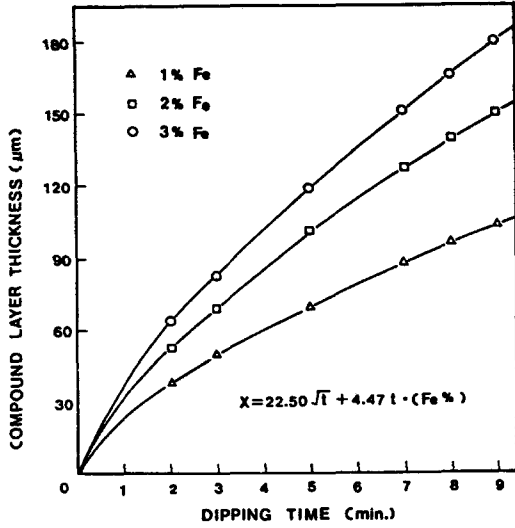


Fig. 4. The relation between intermetallic compound layer thickness and dipping time in molten aluminum containing various iron contents at 690°C.

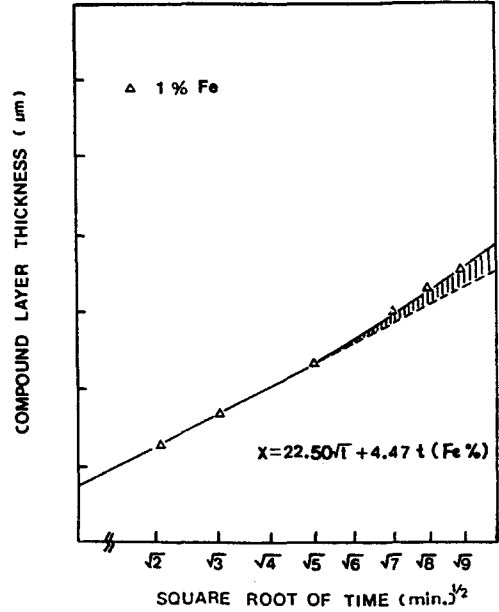


Fig. 5. Plot of intermetallic compound layer thickness against square root of dipping time for the added iron.

3 - 2 알루미늄용탕에 아연을 첨가한 경우

Fig.6은 알루미늄 용탕에 아연을 첨가한 경우 형성된 금속간화합물층의 광학현미경 조직사진을 나타낸 것인데, 금속간 화합물층과 소지금속과의

계면은 평활하지만 알루미늄층과의 계면은 요철상으로 되어있다. Fig.7은 침지시간에 따른 금속간화합물층의 두께변화를 나타낸 것으로 침지시간에 따라 두께는 증가하지만 동일시간, 동일함량에서 용

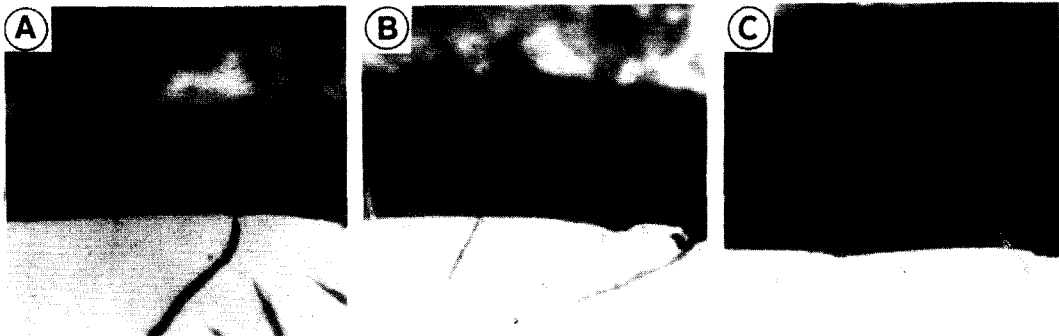


Fig. 6. Optical micrographs of intermetallic compound formed during dipping in molten aluminum with various zinc contents. (X400).

- A) dipped in Al-6%Zn molten bath for 5 min.
- B) dipped in Al-8%Zn molten bath for 7 min.
- C) dipped in Al-10%Zn molten bath for 9 min.

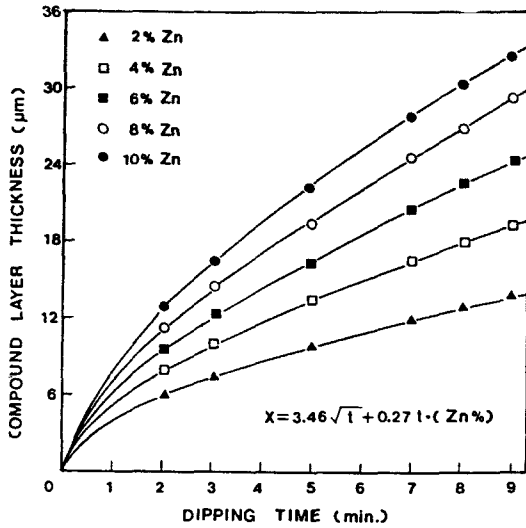


Fig. 7. The relation between intermetallic compound layer thickness and dipping time in molten aluminum containing various zinc contents at 690°C.

탕에 철을 첨가한 경우 보다는 두께가 얇은 것을 알 수 있다. 또한 첨가한 아연함량이 증가할수록 금속간화합물층의 두께는 증가하는데 이러한 이유는 아연이 첨가된 Fe-Al-Zn 3원계 금속간화합물이 생성될 때 매우 큰 발열<sup>(11)</sup>이 생기므로 금속간화합물을 통한 알루미늄의 확산이 촉진되었기 때문이라 생각된다. Ghuman<sup>(12)</sup> 등은 아연에 5~10%의 알루미늄을 첨가하여 용융아연도금 할때 먼저 Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>가 형성되고 이어서 알루미늄원자 자리에 아연이 치환되어 Fe<sub>2</sub>(Al,Zn)<sub>3</sub>가 형성되는데 이때 매우 큰 발열이 일어난다고 주장하였으며 Fe<sub>2</sub>(Al,Zn)<sub>3</sub>의 생성열(ΔH)은 -94±4Kcal/mol로써 FeAl<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>의 각 생성열(ΔH)인 -27 Kcal/mol에 비해 5배 정도 큰 값을 가지는 것으로 보고<sup>(12)</sup>되고 있다. 금속간화합물층의 두께를 최소자승법을 이용하여 침지시간과 첨가된 아연함량으로 나타내면 다음과 같다.

$$X = 3.46t^{1/2} + 0.27 \cdot t \cdot (\text{Zn}\%) \dots\dots\dots (2)$$

여기서 X는 금속간화합물층의 두께(μm), t는 침지시간(분), Zn%는 용탕에 첨가한 아연의 중량%를 나타낸다. Fig. 8은 4%Zn을 용탕에 첨가한 경우 침지시간의 자승근에 대한 금속간화합물층의 두께를

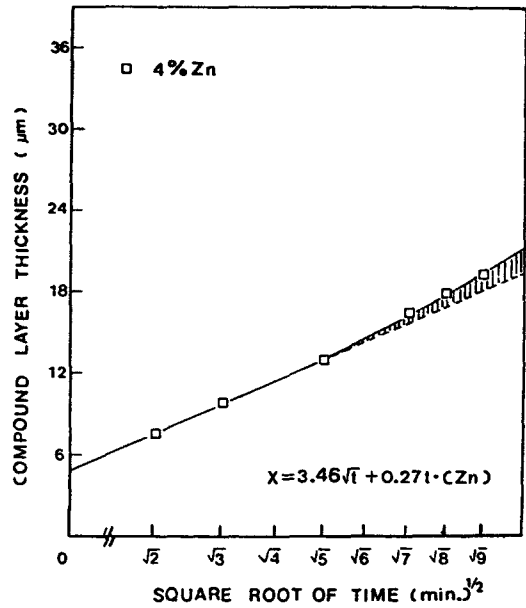


Fig. 8. Plot of intermetallic compound layer thickness against square root of dipping time for the added zinc.

나타낸 것으로 용탕에 철을 첨가한 경우와 마찬가지로 일정시간 경과후에는 직선관계를 벗어나서 두꺼워지고 있다. 이러한 결과는 위에서 언급하였듯이 3원계금속간화합물 형성에 의한 발열반응으로 알루미늄의 확산이 촉진되어서 금속간화합물의 성장속도가 크게 되었기 때문이라고 생각된다.

### 3 - 3 알루미늄용탕에 규소를 첨가한 경우

Fig. 9는 알루미늄용탕에 규소를 첨가한 경우에 있어서 금속간화합물층의 광학현미경 조직사진인데, 금속간화합물층의 표면이 조잡한 요철형태를 보이고 있다. Fig. 10은 침지시간에 따른 금속간화합물층의 두께변화를 나타낸 것으로 규소량의 증가와 더불어 금속간화합물층의 두께는 감소하고 있다. 그리고 동일침지시간에서 철과 아연을 용탕에 첨가시킨 경우보다 금속간화합물층의 두께가 훨씬 얇다. 금속간화합물층의 두께는 최소자승법을 이용하여 침지시간과 첨가된 규소의 함량에 의해서 다음식으로 나타내어진다.

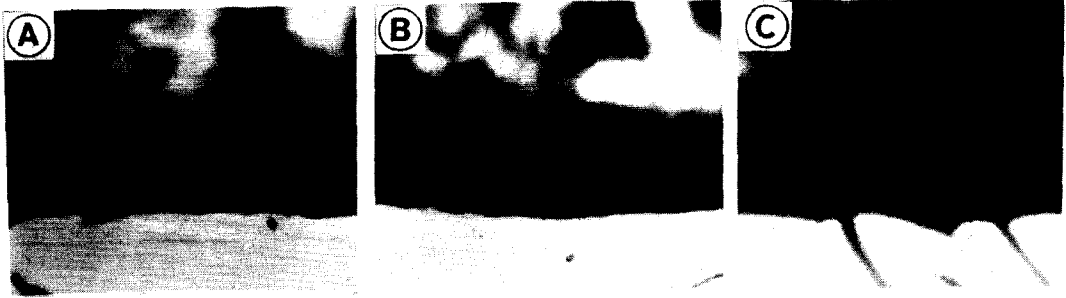


Fig. 9. Optical micrographs of intermetallic compound, formed during dipping in molten aluminum with various silicon contents. (X400).

- A) dipped in Al-8%Si molten bath for 5 min.
- B) dipped in Al-2%Si molten bath for 7 min.
- C) dipped in Al-2%Si molten bath for 9 min.

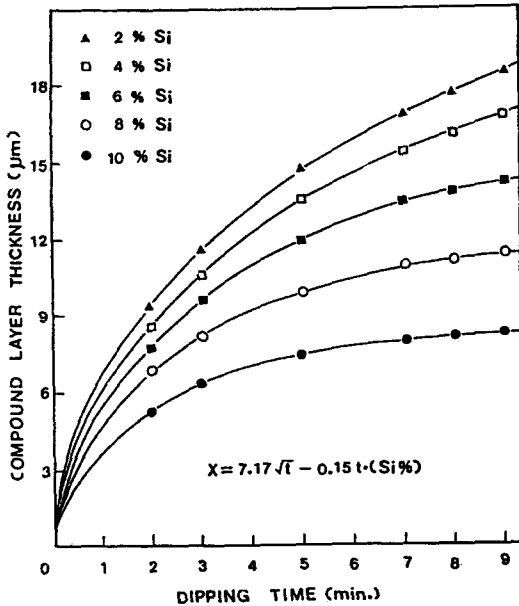


Fig. 10. The relation between intermetallic compound layer thickness and dipping time in molten aluminum containing various silicon contents at 690°C.

$$X = 7.17t^{1/2} - 0.15 \cdot t \cdot (\text{Si}\%) \dots\dots\dots (3)$$

여기서, X는 금속간화합물층의 두께(μm), t는 침지시간(분), Si%는 첨가한 규소의 중량%를 나타낸다. 규소함량의 증가와 더불어 금속간화합물층의 두께가 감소하는 이유는 규소의 첨가로 알루미늄 용

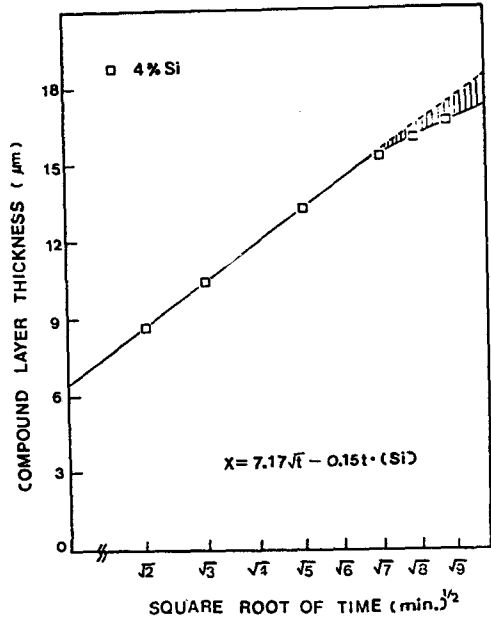


Fig. 11. Plot of intermetallic compound layer thickness against square root of dipping time for the added silicon.

탕의 유동성이 증가하여 형성된 금속간화합물층의 표면이 알루미늄 용탕으로 용해되기 때문이라 생각된다. Fig. 9-(C)에서는 금속간화합물층의 표면이 용탕중으로 떨어져나감(spalling)을 관찰할 수 있다. Fig. 11은 4%Si을 알루미늄 용탕에 첨가한 경우 침

지시간의 자승근에 대해서 금속간화합물층의 두께를 나타낸 것으로 철과 아연을 첨가한 경우와는 반대로 일정시간 경과후에는 직선관계를 만족하는 두께보다 얇게되는 것을 볼 수 있다. 이와같은 이유는 앞에서 이미 설명한바와 같이 금속간화합물층의 표면이 규소첨가에 의한 알루미늄 용탕의 유동성 증가로 알루미늄에 재용해 되었기 때문이라 생각할 수 있다.

3 - 4 금속간화합물층의 조성분석과 미소경도시험.

Fig. 12는 1%Fe를 첨가한 알루미늄 용탕에 시편을 7분 동안 침지시킨후 시편의 단면을 연마하여 주철소지상에서 부터 알루미늄 피복층까지의 전 두께 구간에 걸쳐 미소경도시험한 결과와 EPMA시험을 행한 결과를 나타낸 것이다. 그리고, 시편으로 부터 금속간화합물층만을 기계적으로 분리해서 X-선 회절시험한 결과도 같이 나타내고 있다. 미소경도시험 결과는 주철소지상과 금속간화합물층의 계면 근방에서 금속간화합물층의 경도가 900HV 정도의 높은값을 나타내고 있다. 이러한 이유는 주철소지층의 합금원소가 금속간화합물층으로 확산해서 고용경화를 일으켰기 때문이라 추측되어, EPMA시험을 행하였다. EPMA시험 결과는 예상한바와 같이 미소경도가 높은 위치에서 철의 농도가 줄어든 대신 알루미늄과 크롬의 농도가 증가한 것을 보여주고 있다. 금속간화합물층에서 미소경도값이 높게 나오는 위치를 제외하면 철과 알루미늄이 거의 일정한 비율로 존재함을 EPMA시험 결과로부터 알 수 있다. 철과 알루미늄을 원자%로 환산하면 3 : 2의 비율로 분포되어 있는 것인데, 이러한 조성을 가진 금속간화합물은 Fe-Al이원계 상태에서 찾아 볼 수 없다. 그러므로 이 구간의 금속간화합물은 단일상으로 되어있지 않다는 것을 알 수 있다. 금속간화합물층을 규명하기 위하여 X-선 회절시험을 행한 결과 Fig. 12에서 보는바와 같이  $FeAl_3$ 와  $Fe_3Al$ 이 밝혀졌다. 그러나, 순수한 철을 알루미늄 용탕에 침지했을때는  $Fe_3Al_3$ 또는  $FeAl_3$ 라고 보고한 연구도 있다.<sup>6)</sup> 이러한 실험결과와 본 연구결

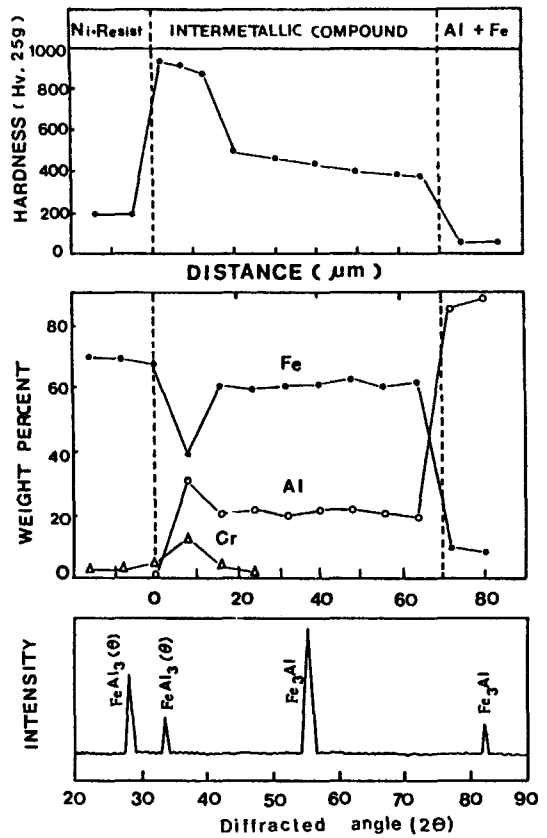


Fig. 12. Hardness measurement values, EPMA data, and X-Ray diffraction pattern in case of 1% Fe addition to molten aluminum.

과를 종합해보면 같은 알루미늄 용탕이라 할지라도 소지금속의 상이에 따라 형성되는 금속간화합물이 상이함을 알 수 있다. Fig. 13은 아연과 규소를 각각 첨가한 알루미늄 용탕에서 형성된 금속간화합물층의 미소경도시험 결과인데, 철이 첨가된 경우와 거의 비슷한 경향을 보이고 있다.

3 - 5 알루미늄용탕에 8%Si과 1%Fe를 복합 첨가한 경우

알루미늄 용탕에 철을 첨가한 경우 형성되는 금속간화합물층의 특징은 빠른 두께 성장이 이루어지며 금속간화합물층의 표면이 평활하고, 연속적이라



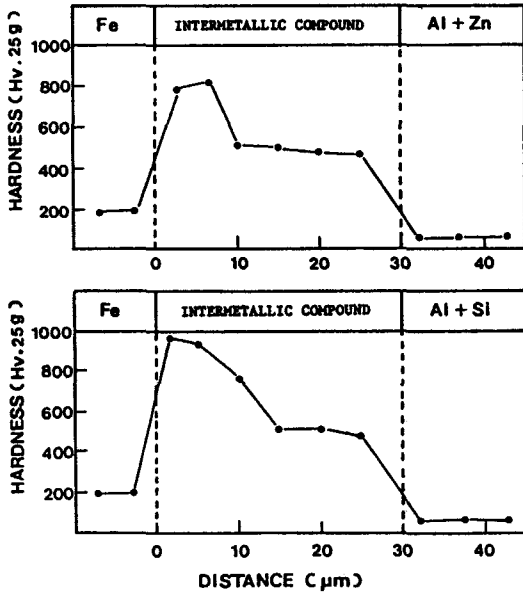


Fig. 13. Hardness values as a function of distance from interface of substrate and intermetallic compound layer in case of 10%Zn and 2% Si addition to molten aluminum.

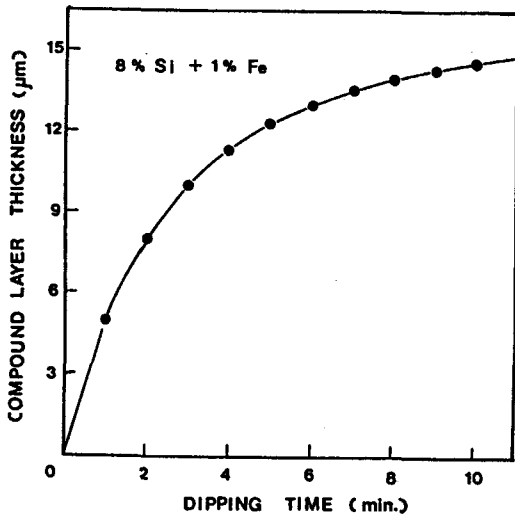


Fig. 14. The relation between intermetallic compound layer thickness and dipping time in molten aluminum containing 8%Si and 1%Fe.

는 점인데 대해서, 알루미늄용탕에 규소를 첨가한 경우는 금속간화합물층의 표면이 비록 조잡한 요철 계면을 나타내지만 규소량의 증가에 따라 금속간화합물층의 두께는 감소하였다. 그러므로 양경우의 장 점만을 조합한 얇고, 평활하며, 연속적인 금속간화합물층을 얻기 위하여 알루미늄용탕에 x%Si 및 y %Fe를 복합 첨가한 결과 8%Si과 1%Fe를 동시에 첨가하여 용융알루미늄 도금을 실시한 경우가 가장 양호한 금속간화합물층을 나타냈다. Fig. 14에서 볼 수 있듯이 10분까지의 침지시간에서도 15μm이내의 얇고, 치밀하며, 평활한 금속간화합물층을 형성 시킬 수 있었다.

4. 결 론

(가) 철을 함유한 알루미늄용탕에 Ni-Resist 주철을 침지했을때는, 금속간화합물층의 두께가 철함량과 더불어 증가하였으며, 두께는 1~3%Fe를 첨가한 범위에서 시간과 철함량에 대해서 다음과 같이 표시된다.

$$x=22.5t^{1/2}+4.47 \cdot t \cdot (Fe\%)$$

여기서, x는 두께(μm), t는 시간(분), Fe%는 철의 중량%를 나타낸다.

(나) 아연을 함유한 용탕에 Ni-Resist주철을 침지한 경우는, 아연함량과 더불어 금속간화합물층의 두께는 증가하였으며, 2~10%Zn을 첨가한 범위내에서 시간과 아연함량에 대해서 두께는 다음과 같이 표시된다.

$$x=3.46t^{1/2}+0.27 \cdot t \cdot (Zn\%)$$

여기서, x는 금속간화합물층의 두께(μm), t는 시간(분), Zn%는 아연의 중량%를 나타낸다.

(다) 규소를 함유한 알루미늄용탕에 Ni-Resist주철을 침지했을 때는, 금속간화합물층의 두께가 규소함량과 더불어 감소하였으며, 두께는 2~10%Si를 첨가한 범위에서 시간과 규소 함량에 대해서 다음과 같이 표시된다.

$$x=7.17t^{1/2}-0.15 \cdot t \cdot (Si\%)$$

여기서 x는 금속간화합물층의 두께(μm), t는 시

간(분), Si%는 규소의 중량%를 나타낸다.

(라) Ni-Resist주철상에 형성된 금속간화합물층의 성분은  $FeAl_3$  및  $Fe_3Al$ 이었다. 금속간 화합물층의 경도를 표면으로 부터 거리에 따라 측정한 결과 계면에 가까운 금속간화합물층의 경도가 가장 높았다. 그 이유는 소지중의 합금원소들이 금속간화합물층 중으로 확산이동해서 고용경화를 일으켰기 때문으로 생각되었다

## 후 기

이 연구는 1986년도 산학협동재단의 학술연구비와 서울피스톤의 연구비 지원에 의해서 이루어진 것이다. 이에 산학협동재단 당국과 서울피스톤의 홍상기 사장에게 심심한 감사를 표하는 바이다.

## 참고문헌

1. D. M. Dovey and A. Waluski; *Metallurgia*, May, 211 (1963)
2. M. Tagaya, S. Isa and H. Harima; *J. Metal Finishing Soc. of Japan*, **11**, 685 (1960)
3. M. Tagaya, S. Isa, S. Miyase and K. Murase; *J. Metal Finishing Soc. of Japan*, **7**, 267 (1956)
4. M. L. Hughes and D. F. G. Thomas; *Metallurgia* Nov, 241 (1955)
5. T. Morinaga and Y. Kato; *J. Japan Inst. of Light Metals*, **13**, 61 (1963)
6. D. O. Gittings, D. H. Rowland and J. D. Mack; *Trans. ASM.*, **43**, 587 (1951)
7. T. Morinaga and Y. Kato; *Trans. Japan Inst. of Metals*, **19**, 578 (1955)
8. G. Gurtler and K. Sugel; *Z. Met.*, **46**, 738 (1955)
9. V. R. Ryabov, V. I. Yumatova, V. F. Grabin and A. P. Butnik; *Protective Coatings on Metals*, **4**, 98 (1972)
10. K. G. Coburn; *Met. Eng. Quart.*, Feb., **54** (1964)
11. A. R. P. Ghuman, J. I. Goldstein; *Met Trans.* **2**, 2903 (1971)
12. L. Brewer; *Acta Met.*, **15**, 155 (1967)