

## 합금화 용융아연 도금욕의 불순물 제거에 관한 연구

진영구

포항제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

### A study on removing impurities in the zinc bath for hot dip galvanized coatings

Y. G. Jin

Kwangyang Rolling Research Team, Technical Research Lab., POSCO  
 Kwangyang-city, Cheonnam, 544-090, Korea

#### Abstract

The zinc bath contaminated in the hot dip galvanized operation was purified successfully by applying the dross formation mechanism ; the Fe content was lowered from 0.028% to 0.011% and the dross size was decreased from 15~20 $\mu$ m to under 3 $\mu$ m. The cooled metal from CGL zinc bath during operation of the galvanized steel strip was remelted in graphite crucible at the lab and agitated after increasing Al content from 0.14% to 0.16% with decreasing the molten metal temperature from 470 $^{\circ}$ C to 445 $^{\circ}$ C. The agitating was done by agitator and nitrogen. The molten metal was sampled with time. Before and after agitating, the chemical compositions of the metal were analyzed by ICP and the shape, size and chemical compositions of dross were evaluated by SEM and EDS. It was considered that the Fe and the bottom dross(FeZn<sub>7</sub>) could react with aluminium to form the float dross(Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>) according to the molten metal temperature down and the float dross rise to the surface of the zinc bath. So the Fe and dross in the bath could be removed out of the bath. It was confirmed that the proper purification conditions of GA zinc bath is 0.02% of Al increasing, bath temperature down from 460 $^{\circ}$ C to 450 $^{\circ}$ C and agitating by agitator and nitrogen.

#### 1. 서 론

합금화 용융아연 도금강판은 내식성이 우수하고 제조비용이 저렴하여 그 수요가 점차적으로 증가하고 있으며, 최근에는 새로운 기술의 발달로 자

동차의 외판재로도 사용되고 있다. 그러나 합금화 용융아연 도금욕에서 발생하는 불순물인 드로스(dross)는 도금층에 혼입되거나 도금표면에 부착되어 도금표면의 품질을 저하시킨다. 일반적으로 합금화 용융아연 도금욕에 발생하는 드로스는 강

판의 도금량 조절을 위해 사용되는 압축공기에 의해 아연이 산화되어 도금욕 표면에 떠 있는 상부 드로스(top dross), 도금욕에 의해 강판에서 용출된 철분(Fe)이 도금욕성분인 알루미늄(Al) 또는 아연(Zn)과 결합하여 생성된 부유 드로스(float dross) 및 하부 드로스(bottom dross)로 분류된다. 여기서 상부 드로스는 도금욕 표면에 떠 있으므로 운전자가 기구를 사용하여 건어냄으로써 용이하게 제거할 수 있으나 도금욕 속에 혼재되어 있는 Fe, 부유 드로스, 하부 드로스는 제거가 용이하지 않으며 합금화 도금을 계속함에 따라 도금욕에 점점 누적된다. 따라서 드로스가 도금욕에 누적되는 것과 강판에 부착하는 것을 방지하기 위하여 도금욕구조 연구, 도금욕 유동해석, 도금욕내 정류관 설치 등의 다각적인 연구가 수행되어 왔으나<sup>1-4)</sup> 도금욕에서 드로스 생성에 영향을 주는 요인 및 그 변화에 대한 연구가 충분하지 못하며, 합금화 용융아연 도금욕에 발생하는 드로스의 문제는 아직까지 해결되지 않고 있다. 그러므로 본 연구에서는 드로스의 성분, 구조, 거동 등의 드로스 특성과 드로스 반응에 관여하는 인자 및 영향에 대한 분석을 통하여 용융아연 도금욕에서의 드로스 생성기구를 활용하여 드로스 제거방안을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 도금욕의 성분 및 온도에 따른 드로스 특성

산업적으로 용융아연 도금강판을 제조하는 합금화 용융아연 도금욕에서 용융금속을 원주형(직경: 30mm, 높이: 50mm)으로 채워하여 자연 냉각하였다. 냉각된 시료를 수직방향으로 2 분할한 후 그 단면을 SEM(LEICA CAM S-360)으로 관찰하여 드로스의 모양 및 크기를 평가하고 관찰된 드로스의 성분을 EDS(NORAN 217E-1SPS)로 분석하였다. 냉각된 잔여시료를 습식분석하여 도금욕

의 성분을 구하였다. 또한 도금욕의 용융금속을 채취하여 수  $\mu\text{m}$ 의 얇은 막(foil)으로 제조한 후 7wt%의 염산용액에 침지하여 아연을 용해하고 여과지로 여과하여 드로스를 추출하였다. 추출된 드로스를 XRD(RIGAKU D/MAX C)를 이용하여 드로스의 구조를 해석하였다.

### 2.2 도금욕의 드로스 제거실험

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 드로스 제거실험장치는 도금욕을 교반하기 위한 교반기(agitator)와 질소 공급부로 구성하였으며, 실험의 정도를 높이기 위하여 도금욕은 용량이 큰 80kg의 것을 사용하였고 교반기 및 질소 공급관의 도금욕에 침지되는 부분은 고내식성의 satellite 6B로 제작하였다. 질소의 온도, 압력, 유량을 조절할 수 있도록 하였으며 도금욕의 온도변화를 알 수 있도록 온도기록계를 설치하였다.

포항제철 평양제철소 용융아연도금 설비(CGL: continuous galvanizing line)에서 합금화 용융아연 도금을 시작한 후 4일 이상 경과되어 드로스가 누적된 도금욕에서 용융금속을 채취하여 드로스 제거실험 대상 도금욕으로 하였으며, Table 1에 실험대상 도금욕의 화학성분 및 드로스 제거 실험조건을 나타내었다. 실험대상 도금욕을 Fig. 1의 도금욕에 재용해한 후 5wt% Al-Zn 합금

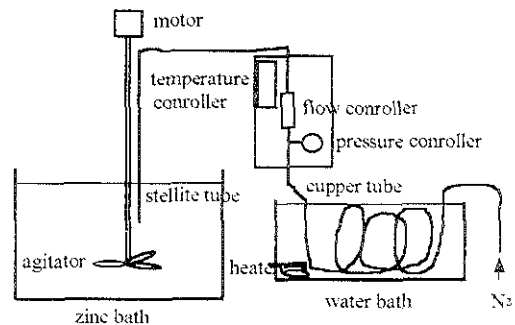


Fig. 1 Experimental equipment for dross removing test.

Table 1 The chemical compositions of zinc bath and the rest conditions.

Compositions (%)		The conditions of dross removing test
Fe	Al	
0.028	0.142	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Agitation by agitator and nitrogen while temperature down (470→445℃)</li> <li>○ After increasing Al content (0.142→0.162%) Agitation by agitator and nitrogen while temperature down (470→445℃)</li> </ul>

을 투입하여 도금욕의 Al 농도를 높이고 온도를 470~445℃로 내리면서 도금욕을 교반하여 도금욕 상부로 떠오르는 드로스를 걷어내는 드로스 제거실험을 하였으며, 시간이 경과함에 따라 도금욕의 시료를 채취하여 SEM으로 드로스의 분포 및 크기를 관찰하였고, 습식분석에 의하여 도금욕의 Al 및 Fe 농도를 분석하여 드로스 제거효과를 평가하였다. 교반기의 회전속도는 도금욕의 흐름이 충분하고 드로스 제거실험을 통하여 드로스 부상 효과가 큰 분당 45~55 회전으로 하였고, 도금욕에 투입되는 질소의 유량 및 압력은 도금욕을 비산시키지 아니하고 교반효과를 최대화할 수 있도록 실험을 통하여 도출된 유량 3~4lpm, 압력 0.25kgf로 유지하였으며, 질소의 온도는 도금욕의 냉각효과를 높이고 유동성을 확보하기 위하여 25~40℃로 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 합금화 용융아연 도금욕의 드로스 특성

Fig. 2는 CGL에서 합금화 용융아연 도금시 도금욕에서 용융금속을 원주형으로 채취하여 자연냉각후에 시료를 수직방향으로 2 분할하고 그 단면을 SEM으로 관찰한 것이고, Table 2는 SEM으로 관찰된 드로스의 성분을 EDS로 분석한 결과이다.

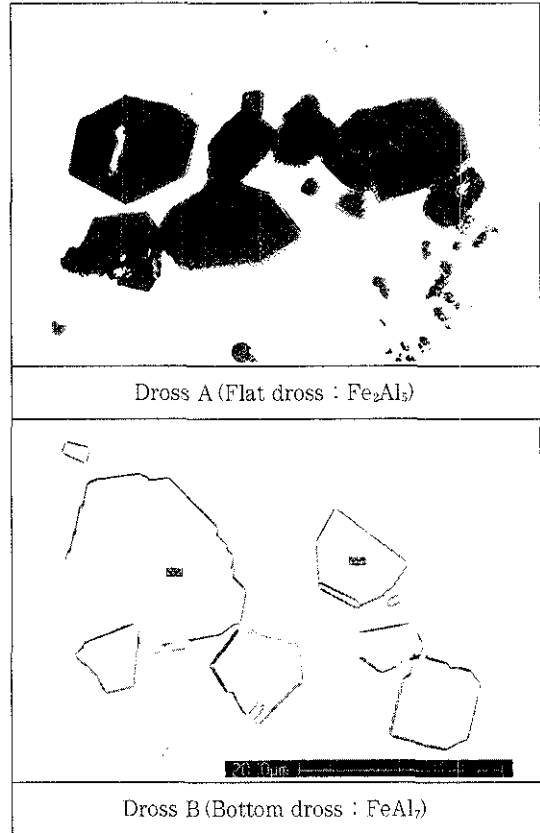


Fig. 2 SEM back scattered images of dross in the bath metal.

Table 2 The chemical compositions of dross analyzed by EDS.

Dross type	Chemical compositions (%)		
	Al	Fe	Zn
A	46.37	33.67	19.96
	43.55	38.95	17.50
	40.54	46.14	13.32
B	1.10	6.96	91.95
	2.95	7.32	91.73
	0.95	10.61	88.43

Fig. 3은 도금욕에서 채취한 용융금속에서 추출된 드로스의 X-ray pattern을 나타낸다. Fig. 2는 도금욕의 back scattered image로 도금욕에는 검게

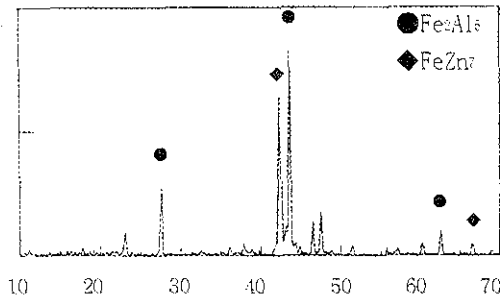


Fig. 3 X-ray patterns of dross extracted from bath metal.

보이는 드로스(이하 드로스 A 또는 부유 드로스 로 표기)와 희게 보이는 드로스(이하 드로스 B 또는 하부 드로스 로 표기)가 관찰되었으며, Table 2의 EDS 분석결과에서 드로스 A의 모양은 다양한 것처럼 보이나 그 성분은 40~46wt%Al, 34~46wt%Fe, 13~20wt%Zn이고, Fig. 3의 XRD 분석결과 및 EDS 분석결과에서 드로스 A는 Zn을 고용하고 있는 금속간화합물인  $Fe_2Al_5$ 인 것으로 판단되며, 용융아연 도금욕의 부유 드로스 성분 에 대한 G.J.Harvey 등의 선행연구자의 연구결과와 일치한다<sup>5-7)</sup>. 한편 희게 보이는 드로스 B의 성분은 88~92wt%Zn, 7~11wt%Fe, 1~3wt%Al이고, Fig. 3의 XRD 분석결과 및 EDS 분석결과에서 드로스 B는 Al을 고용하고 있는  $FeZn_7$ 인 것으로 판단되며, 또한 이것은 "용융아연 도금욕의 하부 드로스는 Al을 고용한  $\delta$ 상( $FeZn_7$ )의 조성으로 생각된다."는 J.I. Inagaki의 하부 드로스 에 대한 연구결과와 잘 일치한다<sup>8)</sup>.

### 3.2 도금욕성분 및 드로스 반응

Fig. 4는 CGL에서 용융아연 도금(일반 용융아연도금: GI 도금: Galvanized, GI $\leftrightarrow$ GA 전환, 합금화 용융아연도금: GA 도금: Galvannealed) 시의 도금욕에서 용융금속을 원주형으로 채워하여 자연냉각후에 염산용액(염산: 물=1:3)에 용해

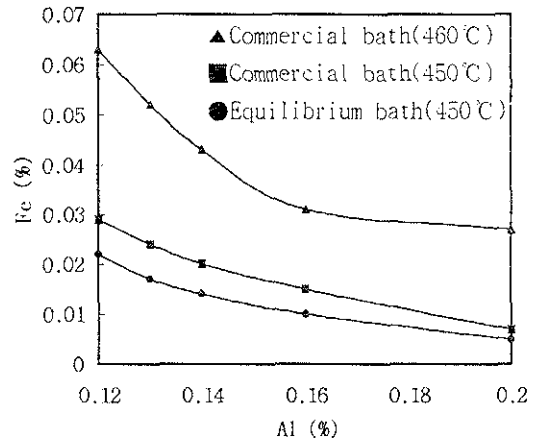


Fig. 4 Fe solubility curve/Fe contents of commercial bath with Al contents under the isothermal temperature.

하여 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy) 로 분석한 Fe, Al 농도 및 용융아연 도금욕에 존재하는 Fe 및 Al가 드로스와 평형인 조건에서 황온에서의 Fe 와 Al 농도를 열역학적으로 산출하여 그런 Fe 용해도곡선을 나타낸다. Fig. 4에서 평형인 용융아연 도금욕의 Fe와 Al 농도는 "Al이 0.12wt%이상인 용융아연 도금욕은 Zn을 과포화한  $ZnFe_2Al_5$ 와 평형을 이루며 도금욕의 조성은 이론적으로  $a_{Zn}a_{Fe}a_{Al} = \exp(\Delta G^\circ/RT)$ 의 관계로 주어지고, 여기서  $\Delta G^\circ$ 는 Gibbs Energy, ai는 활성도이며, 또한 거의 순수한 용매인 Zn의 활성도는 1이고 용질인 Al과 Fe의 활성도는 농도에 비례하므로 Fe의 용해도는  $\ln(wt\%Fe)^2(wt\%Al)^5 = 32.3 - 36133/T$ 의 식으로 산출할 수 있으며, 아연도금욕의 Al 농도가 0.12~1.0wt%에서 실험결과 이 산출식은 정확하다."는 P.Perrot와 J.C.Tisser의 연구결과<sup>9)</sup> 및 N.Y.Tang의 연구결과<sup>10)</sup>를 활용하여 산출하였다. Fig. 4에서 실제 도금욕의 Fe 농도는 평형상태인 도금욕의 Fe 용해도보다 항상 높아서 과포화된 상태이고, 도금욕의 온도가 하강하거나 또는 Al 농도가 상승함에 따라 점차적으로 떨어지는 것을 보여준다. 또한 평형상태

인 도금욕의 Fe 용해도도 도금욕의 Al 농도가 상승함에 따라 떨어지는 것을 보여준다. 따라서 도금욕에 강판이 침지되면 강판의 표면이 침식되어 Fe가 도금욕 속으로 용출되고, 도금을 계속함에 따라 도금욕의 Fe 농도는 점차 증가하여 과 포화되며, 도금욕의 온도가 하강하거나 Al 농도가 상승하면 용해도보다 높은 Fe가 불안정하게 되어 도금욕의 Al 및 Zn과 반응하여 드로스가 생성되는 것으로 판단된다. G.J Harvey와 P.D Mercer의 연구결과에 의하면 용융아연 도금욕에서 하부 드로스의 비중은  $7.14 \sim 7.3g/cm^3$ 이고 부유 드로스의 비중은  $3.5 \sim 4.5g/cm^3$ 인 것으로 보고되고 있다<sup>6)</sup>. 또한 R.S.Patil와 A.Lankila의 연구보고에 의하면 하부 드로스( $FeZn_7$ )는 Al과 반응하여 부유 드로스( $Fe_2Al_3$ )로 되는 것으로 보고되고 있다<sup>11)</sup>. 지금까지 검토된 내용을 종합하면 도금욕의 온도가 하강하거나 또는 Al 농도가 상승하는 경우 도금욕의 Fe 용해도가 떨어지므로 도금욕에 용해되었던 Fe는 불안정하여 Al 또는 Zn과 반응하여 안정한 상태인 드로스가 되며 하부 드로스의 비중은 도금욕의 비중( $7.14g/cm^3$ 이하)보다 무거우므로 도금욕 하부에 침강하고, 부유 드로스의 비중은 도금욕의 비중보다 가벼우므로 도금욕 중에 부유할 것이고 도금욕의 온도를 낮추면서 도금욕을 적당한 방법으로 교반하면 드로스 반응은 촉진되고 결국 부유 드로스가 되어 도금욕 표면으로 떠오를 것이다. 따라서 도금욕 표면에 떠오른 부유 드로스를 걷어 내면 도금욕의 불순물인 Fe와 드로스를 제거할 수 있을 것으로 판단되었다.

### 3.3 합금화 용융아연 도금욕의 드로스 제거

오염된 도금욕의 Fe 및 dross를 제거하기 위하여 현장도금욕을 채취하여 자연냉각된 도금욕을 재용해하여 드로스 거동을 분석하고 도금욕의 온도변화, Al 농도변화, 교반에 따른 드로스 제거 효과를 평가하였다.

Fig. 5의 (a)는 CGL GA 도금욕을 채취하여 자연냉각된 도금욕을 재용해하여 도금욕의 온도를  $470^\circ C$ 로 유지하고 교반하기 전에 도금욕을 원주형으로 채취하여 자연냉각후에 수직방향으로 2 분할하고 그 단면에 나타난 드로스를 SEM으로 관찰한 것이고, (b) (c)는 온도를 강하( $470 \rightarrow 445^\circ C$ )하면서 교반기를  $40 \sim 50rpm$ 의 속도로 24, 48 시간 교반후 도금욕을 원주형으로 채취하여 자연냉각후에

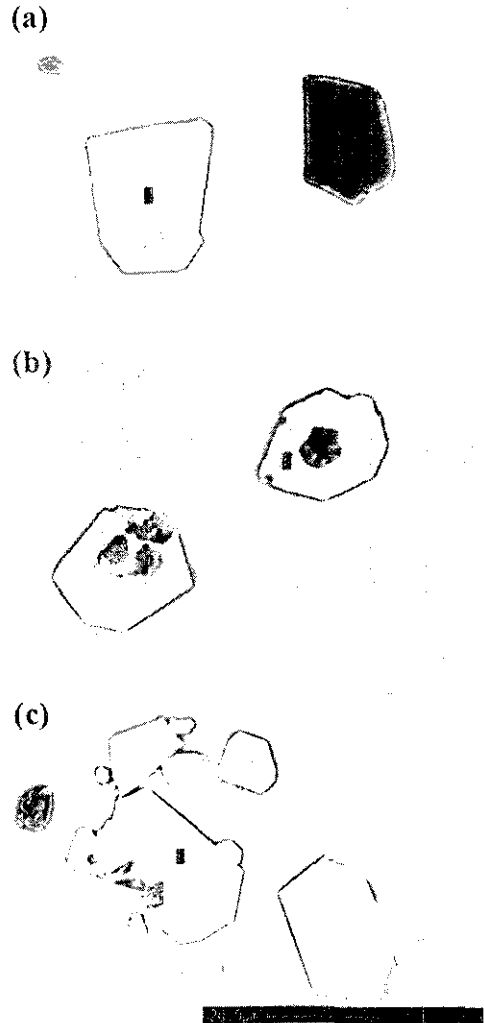


Fig. 5 SEM images of dross in the bath metal with agitating time (hrs).  
(a) 0 (b) 24 (c) 48

수직방향으로 2 분할하고 그 단면에 나타난 드로스를 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 6은 도금욕의 원주형 시료를 습식분석한 결과로 교반시간이 경과함에 따른 Al 및 Fe 농도변화를 나타내었다. Fig. 5의 (a)에서 교반전 도금욕의 경우 15~18  $\mu\text{m}$  크기의 드로스 A(43wt%Al, 39wt%Fe, 18wt%Zn)와 10~15 $\mu\text{m}$  크기의 드로스 B(90wt%Zn, 7wt%Fe, 3wt%Al)가 다수 관찰되었고, 24 시간 교반후에는 그림 (b)에서 15~20 $\mu\text{m}$  크기의 드로스 B(88wt%Zn, 10wt%Fe, 2wt%Al)가 주로 관찰되었으며 2~3 $\mu\text{m}$  크기의 드로스 A도 간혹 관찰되었으며, 48시간 교반후에는 그림 (c)에서 드로스 B(88wt%Zn, 11wt%Fe, 1wt%Al)만 관찰되었으며 큰 것은 20 $\mu\text{m}$  크기의 드로스가 관찰되었다. Fig. 6에서 교반시간이 경과함에 따라 도금욕의 Al 농도는 0.136→0.133→0.128%로 낮아지고 Fe 농도도 0.028→0.022→0.021%로 서서히 낮아졌다. Fig. 5, 6에서 도금욕의 온도를 강하하면서 교반하면 도금욕의 Al 및 Fe 농도가 내려가게 되고 시간이 경과함에 따라 드로스 A가 사라지고 드로스 B가 다량 관찰되는 것은 비중이 가벼운 드로스 A는 도금욕 상부로 떠올라 제거되고, 도금욕의 Al 농도가 낮아짐에 따라 드로스 B(FeZn)와 Al의 반응이 진행되지 않는 것으로 판단된다. 따라서 Al 농도를 높이면 합금화 용융아연 도금욕의 드로스 및 Fe를 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 추정

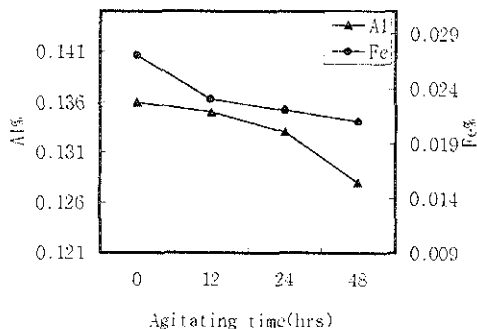


Fig. 5 Al/Fe contents of the bath metal with agitating time.

되었다.

본 연구에서는 도금욕의 Al 농도를 높이는데 도금욕의 양을 크게 증가시키지 않고 용해를 용이하게 하기 위해 5%Al-Zn을 사용하였으며, 도금욕에 투입하는 5wt%Al-Zn의 양은 Fig. 4에서 도금욕에서 드로스가 생성되는 것은 도금욕에 Fe가 과포화되기 때문이므로 과포화된 Fe를 드로스화하는데 필요한 Al량으로  $\text{Fe}_2\text{Al}_6$ 에서 Fe : Al의 결합 중량비인 1 : 1.21 ( $27 \times 5 / 56 \times 2$ )을 활용하여 산출할 수 있다. 본 연구에서 도금욕의 용량 80kg, Fe 농도 0.027%이고, Fig. 4에서 Al 농도 0.14% 도금욕온도 450 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 평형상태에서의 Fe 농도는 0.011%이므로 도금욕에 투입될 5wt%Al-Zn량은  $80,000\text{g} \times (0.027 - 0.011) \% \times 1.21 \div 5\% = 310\text{g}$ 으로 산출하였다.

Fig. 7은 CGL GA 도금욕을 채취하여 자연냉각한 83kg의 도금욕을 실험실에서 재용해한 후 5wt%Al-Zn 310g을 투입하여 Al 농도를 상승(0.142→0.162%)하고, 도금욕의 온도를 강하(470→445 $^{\circ}\text{C}$ )하면서 교반기를 40~50rpm의 속도를 구동함과 동시에 질소(0.25kgf, 3lpm)를 직경 4mm 알루미늄관(alumina pipe)을 통과시켜 도금욕을 교반하고, 교반시간이 경과함에 따라 도금욕의 용융온도를 원주형으로 채취하고 자연냉각후에 수직방향으로 2 분할하고 그 단면에 나타난 드로스를 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 8에 원주형 시료를 습식분석하여 교반시간이 경과함에 따른 Al 및 Fe 농도변화를 나타내었다. Fig. 7의 (a)에서 도금욕을 교반하기 전에는 15~20 $\mu\text{m}$  크기의 드로스 A(42wt%Al, 38wt%Fe, 20wt%Zn) 및 드로스 B(92wt%Zn, 7wt%Fe, 1wt%Al)가 다수 관찰되었고, 24 시간 교반후에는 그림 (b)에서 10 $\mu\text{m}$  이하 크기의 드로스 A가 관찰되고 드로스 B는 관찰되지 않는 것으로 보아 Al 농도 상승과 교반에 의해 드로스 B(FeZn)가 Al과 반응하여 드로스 A( $\text{Fe}_2\text{Al}_6$ )가 되어 도금욕 상부로 떠올라 드로스 B는 소멸된 것으로 판단되며, 48시간 교반후에는 그림 (c)에서 교

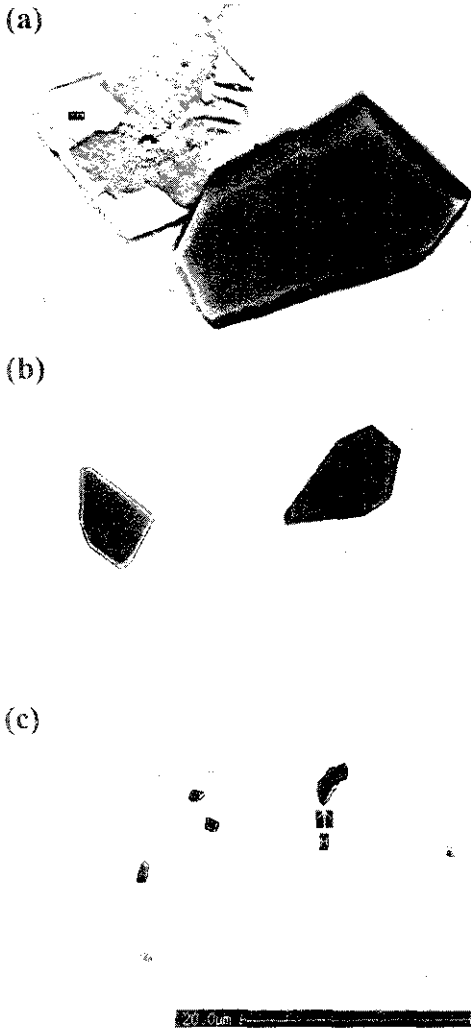


Fig. 7 SEM images of dross in the bath metal with agitating time (hrs) after adding 5wt %Al-Zn alloy (310g).  
 (a) 0 (b) 24 (c) 48

반이 계속됨에 따라 드로스의 크기는 점차로 감소되어 드로스의 크기가 2~3 $\mu$ m 이하로 되는 것으로 관찰되었다. 이와 같이 드로스의 크기가 시간이 경과함에 따라 감소하는 것은 초기에는 도금욕의 Al 농도 상승과 교반으로 드로스 생성 및 성장이 빠른 속도로 진행되어 성장된 드로스 A가 상부로 떠오르고 이 드로스를 걸어냄으로써 도금욕의 드

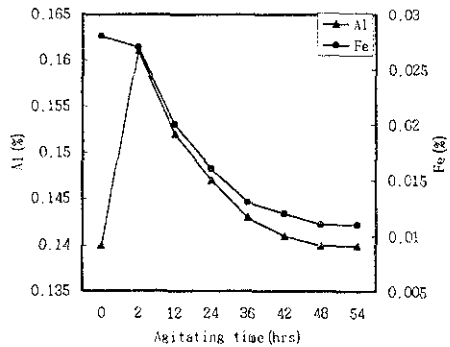


Fig. 8 Al/Fe contents of the bath metal with agitating time after adding Al-Zn.

로스가 제거되는 것으로 판단된다. Fig. 8에서 교반시간이 경과함에 따라 도금욕의 Al 농도는 0.162→0.147→0.143→0.14%로 강하되었고 Fe 농도도 0.028→0.015→0.011%로 내려갔다. 이와 같이 교반시간이 경과함에 따라 도금욕의 Al 및 Fe 농도가 점차로 감소하는 것은 도금욕의 Fe 및 dross가 제거되고 있음을 보여준다. 상기와 같이 도금욕에 5wt%Al-Zn을 적정량 투입하고 도금욕을 냉각하면서 교반함에 의하여 도금욕의 Fe 및 하부 드로스( $FeZn_7$ )를 Al과 반응시켜  $Fe_2Al_6$ 로 만들고 이  $Fe_2Al_6$ 를 교반에 의해 상부로 떠오르게 하여 제거한 결과 도금욕의 드로스가 제거되어 그 크기가 3 $\mu$ m 이하로 도금표면에 결함으로 나타나지 않았으며 도금욕의 Fe 농도가 평형상태 이하의 농도로 저하되었고 도금욕의 Al 농도를 합금화 용융아연 도금에 적절한 농도로 조정이 가능하여 도금욕의 불순물을 성공적으로 제거할 수 있게 되었다.

#### 4. 결 론

합금화 용융아연 도금욕의 불순물을 제거하기 위해 합금화 용융아연 도금욕을 분석하고 불순물 제거실험을 실시한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합금화 용융아연 도금욕에는 Zn을 고용하는 부유 드로스( $Fe_2Al_3$ )와 Al을 고용하는 하부 드로스( $FeZn_7$ )가 관찰되었으며, 전자의 조성은 40~46wt%Al, 34~46wt%Fe, 13~20wt%Zn이고, 후자의 조성은 88~92wt%Zn, 7~11wt%Fe, 1~3wt%Al이었다.

2) 산업적으로 사용되는 합금화 용융아연 도금욕의 Fe 농도는 평형인 도금욕의 Fe 농도 보다 항상 높아서 불안정하여 도금욕의 Zn 또는 Al과 반응하여 안정한 상태인 드로스가 되는 것으로 생각되며, 도금욕의 Fe 농도를 가능한 낮추면 드로스 발생을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3) 합금화 용융아연 도금욕에 Al-Zn 합금을 적정량 투입하여 Al 농도를 높이고 도금욕의 온도를 내리면서 기계적인 방법과 불활성 가스를 투입하여 도금욕을 계속적으로 교반한 결과, 도금욕에 누적된 Fe 및 하부 드로스가 Al과 반응하여 부유 드로스가 되고, 이 부유 드로스 및 도금욕에 이미 존재하였던 부유 드로스가 도금욕 표면으로 떠올랐으며, 이 떠오른 부유 드로스를 건어냄으로써 합금화 용융아연 도금욕에 누적된 불순물인 부유 드로스, 하부 드로스, Fe를 성공적으로 제거할 수 있었다.

## 후 기

이 논문은 포항제철의 지원으로 이루어진 것이며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C.Kato : CAMP-ISIJ, 9 (1996) 1074
2. T.Nakamura : CAMP-ISIJ, 9 (1996) 1079
3. J.Kurube : CAMP-ISIJ, 9 (1996) 1083
4. A.Yakawa : CAMP-ISIJ, 9 (1996) 1086
5. Y.W.Kim, S.C.Kong, W.C.Sievert and R.Patil : Proceedings of Galvatech '89, Tokyo (1989) 490
6. G.J.Harvey and P.D.Mercer : Metallurgical and Materials Transactions, 4 2 (1973) 621
7. M.Gagne, H.Guttman, G.Brummit and D.Kleimeyer : Proceedings of the Galvanizers Association 82nd Annual Meeting, Niagara Falls (1990) 756
8. J.I.Inagaki : CAMP-ISIJ, 9 (1996) 1069
9. P.Perrot, J.C.Tissier : Proceedings of Intergalva '94, Paris (1994) SE7/1
10. N.Y.Tang, G.R.Adams and P.S.Kolisnyk : Proceedings of Galvatech '95, Chicago (1995) 778
11. R.S.Patil, A.Lankila : Proceedings of Galvatech '92, Amsterdam (1992) 66