

UDC 669.148.65 : 669.58 : 548.0 : 620.18

論 文

鉄鋼の溶融亜鉛メッキにおける金属間化合物相の
形成と成長について*

若 松 良 徳**・大 西 正 己***

Formation and Growth Kinetics of Intermediate Phases
in Hot Dip Galvanizing

Yoshinori WAKAMATSU and Masami ONISHI

Synopsis:

Iron specimens have been immersed in molten zinc containing no aluminum at temperatures of 430 and 460°C. Intermediate phases appear in the order of ζ (FeZn_{13}), palisade δ_1 (FeZn_7), Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$), Γ_1 ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) and compact δ_1 (FeZn_7) phases. This order agrees completely with that observed in the reaction of iron with solid zinc. The reciprocal of the appearance time of each phase has an Arrhenius type of temperature dependence in the temperature range from 240 to 460°C.

When new phase appears, the growth rates of the phases which have existed prior to the appearance of the new phase vary complicatedly. A side from these variations, the palisade δ_1 phase layer grows rapidly twice after the formation of Γ phase and the following formation of compact δ_1 phase. It appears that the growth of all phases could not be represented by a simple exponential function.

EPMA line analysis reveals that the concentration gap between compact δ_1 layer and palisade δ_1 layer becomes gradually obscure with the increase in width of total δ_1 phase layer. It seems that the concentration gap between both δ_1 layers is merely the steep concentration gradient derived from the concentration dependence of interdiffusion coefficient in δ_1 phase.

1. 結 言

Al 無添加の Zn 浴を使用する鉄鋼の溶融 Zn メッキ法では、通常鉄鋼表面に Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$), δ_1 (FeZn_7) および ζ (FeZn_{13}) の 3 種類の金属間化合物が層状に形成される。これらの金属間化合物以外に Γ 相と δ_1 相との間に薄層が出現することおよび δ_1 相がいわゆる palisade δ_1 ¹⁾²⁾ と compact δ_1 ³⁾ の 2 層として観察されることがある。HANSEN⁴⁾ の Fe-Zn 2 元系平衡状態図には Γ , δ_1 および ζ 相の 3 種類が記載されているので、とくに Γ 相に接する薄層については意味のわからないまま Γ 相と薄層とを合わせて double Γ 層あるいは two thin layers³⁾⁵⁾ と称されていた。

一般に溶融 Zn メッキを含む表面処理の研究では拡散生成した合金層の幅を W とするとき、 W は (1) 式のような加熱時間 t の指数関数で表わされることが多い。

$$W = kt^n \dots\dots\dots (1)$$

指数 n が 0.5 であればいわゆる放物線則が成り立つので合金層成長の律速過程を知る上で n 値は有力な手掛りを与えることになる。しかしながら溶融 Zn メッキ反応では生成した全化合物相の合計幅および種々なる化合物相の幅についての n は研究者によつて異なり³⁾⁶⁾、その結果相の成長に関する律速過程についても種々なる見解^{3)6)~9)}が提出されているのが現状である。

著者らは先に¹⁰⁾¹¹⁾ Fe-固体 Zn 間の反応を調べ、Fe-固体 Zn 間においても Γ , δ_1 および ζ 相はもちろんのこと、double Γ 層と compact δ_1 および palisade δ_1 も形成されることを明らかにするとともに、これらの化合物が一定の順序で逐次出現することを見出した。本研究では溶融 Zn メッキ反応における化合物相の形成および成長過程を詳細に調査し、生成相と平衡状態図との対応および相成長挙動に関連した n 値の問題について考察する。

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 11 月 21 日受付 (Received Nov. 21, 1977)

** 九州工業大学工学部 (Faculty of Engineering, The Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

*** 九州工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The Kyushu Institute of Technology)

2. 実験方法

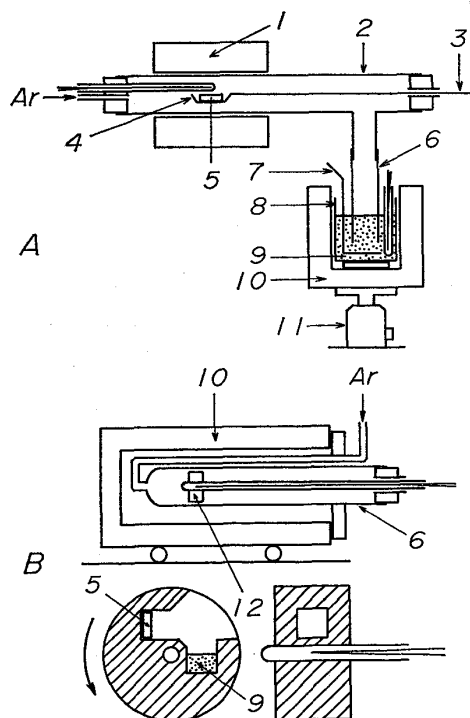
Fe を溶融 Zn に浸漬するとき、長時間の浸漬によって化合物層が厚く成長すると、実験操作時の機械的振動および浴の対流にもとづいて化合物層が剝離したり、あるいは剝離脱落したものが浮遊付着するなどして化合物層が異常組織⁶⁾を呈することがある。したがって化合物層の厚さを正確に求めるには化合物層の剝離および異常組織の発生を防ぐ必要がある。この目的のため長時間浸漬を要する実験では Fig. 1 に示す装置 B を使用した。装置 B では短浸漬時間における実験が不正確となるので短浸漬時間の実験には装置 A を使用した。まず装置 A ではエメリー紙およびバフ研磨によって、表面を平滑にした $10 \times 25 \times 2$ mm の Fe 試料を図中 5 の位置で溶融 Zn と同一温度に加熱した後、試料移動棒を操作することによって Fe 試料を Zn 浴中に落下浸漬した。ここまでの段階ではすべてアルゴン雰囲気中で操作した。その後 Zn 浴部分を下降させ、Fe 試料を Zn 浴から取り出して水中に急冷した。この場合 5 sec 程度の短時間の実験が可能となるが、たとえば 460°C で 10 min, 430°C で 15 min 以上の浸漬では化合物層が発達し、前記の剝離および異

常組織を生ずることがあつたので、装置 A の使用は 5 ~ 10 min 以下の浸漬実験にとどめた。長時間の実験に供する装置 B では 12 の黒鉛容器中の位置 5 に表面を平滑にした $8 \times 8 \times 2$ mm の Fe 試料を、位置 9 に約 4 g の Zn 粒を装入し、図に示す状態のままアルゴン雰囲気として所定の温度に加熱した。その後黒鉛容器を矢印の方向に回転させ、溶融 Zn を Fe 試料上に注入した。所定時間の経過後は炉を移動し、試料温度が Zn の融点以下に降下するのを待つて試料を取り出した。温度が Zn の融点以下となるに要する時間を短縮するために 6 の石英管に散水し、所要時間を約 1 min とした。装置 B では最長 14.2 day の実験を行なつたが、異常組織はほとんど見受けられなかつた。装置 A, B に共通して浸漬温度は 430 および 460°C の 2 温度とし、Fe には不純物が、0.004% C, 0.04% Mn, 0.010% Si, 0.002% P, 0.013% S の組成のものを、Zn には 99.99% 純度のものを使用した。また不純物の混入を避けるためフラックスは一切使用しなかつた。

反応終了後、試料を拡散方向に平行に切断し、切断面を研磨の後、光学顕微鏡下で化合物相の組織観察および層幅を測定した。測定は視野を変えて 10 回行ない、10 回の平均値を層幅の値とした。化合物相の濃度測定には X 線マイクロアナライザー (以後 EPMA と略称する) を使用し、FeK α 線の強度を測定した。分析条件は加速電圧 25 kV, 取り出し角度 40° , 分光結晶は LiF, Fe 試料における試料電流は $0.02 \mu\text{A}$, ビーム径は $2 \sim 3 \mu\phi$ であつた。なお、FeK α 線強度を Fe 濃度に換算するには既報⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾の検量線法を採用した。

3. 実験結果

浴温 430°C , 最短浸漬時間の 5 sec および 17 sec の浸漬時間で形成した化合物相の顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。17 sec 浸漬の Photo. 1(b) において上部は Zn 下部は Fe であり、この間に Zn に接して ζ 相、続いて Fe 側にきわめて薄い δ_1 相の 2 層が存在する。 ζ 相は針状あるいは柱状組織を有し、 ζ 相と δ_1 相との界面は鋸刃状を呈する。最短浸漬時間の Photo. 1(a) の組織も ζ 相の層幅が薄いことおよび ζ 相と Zn との界面が不規則に波打つ点を除けば Photo. 1(b) と同一である。Photo. 1 では Fe 界面近傍の組織が判然としないので、Photo. 1(a) と同一試料でえたレプリカ法による電子顕微鏡写真を Photo. 2 に示す。写真上部は Photo. 1(a) との比較から ζ 相、続いて δ_1 相、下部は Fe であり、 δ_1 相と Fe との間に Photo. 1(a) では識別不可能な薄い層状領域が存在する。写真右側で見受けられるよ



1: Annealing furnace, 2: Stainless steel tube, 3: Rod for carrying boat, 4: Silica boat, 5: Iron specimen, 6: Silica tube, 7: Molybdenum net, 8: Graphite crucible, 9: Molten zinc, 10: Galvanizing furnace, 11: Jack, 12: Graphite vessel

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for galvanizing in argon atmosphere.

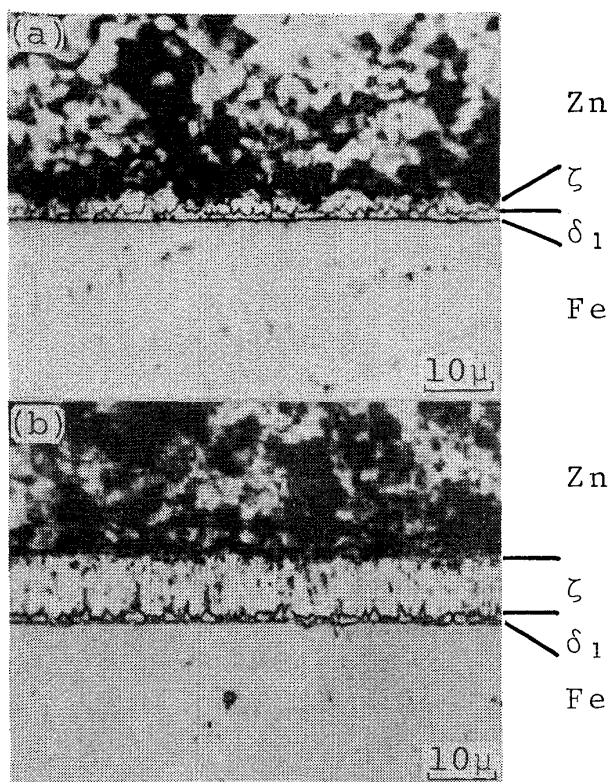


Photo. 1. Photomicrographs of alloy layers formed after very short immersion at 430°C.

(a) 5 sec, (b) 17 sec

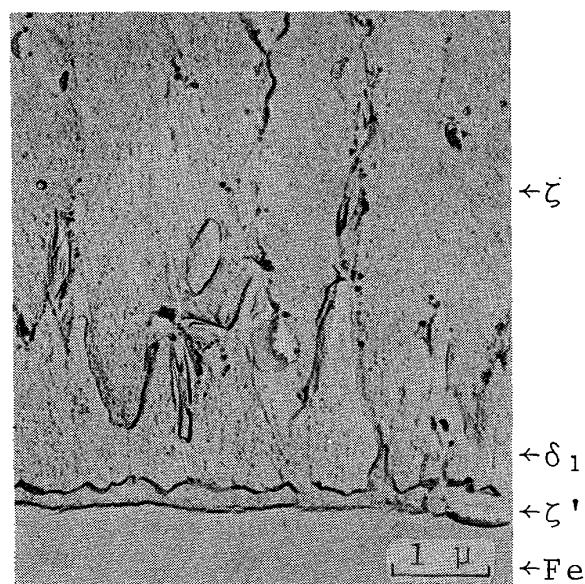


Photo. 2. Electron micrograph of intermediate phase layers near the iron substrate obtained after 5 seconds immersion at 430°C.

うに δ_1 相には不連続な部分があつて、そこでは ζ 相が薄い層状領域とつながっており、 ζ 相と層状領域との間に境界線が認められない。既報¹⁰⁾¹¹⁾の Fe と固体 Zn と

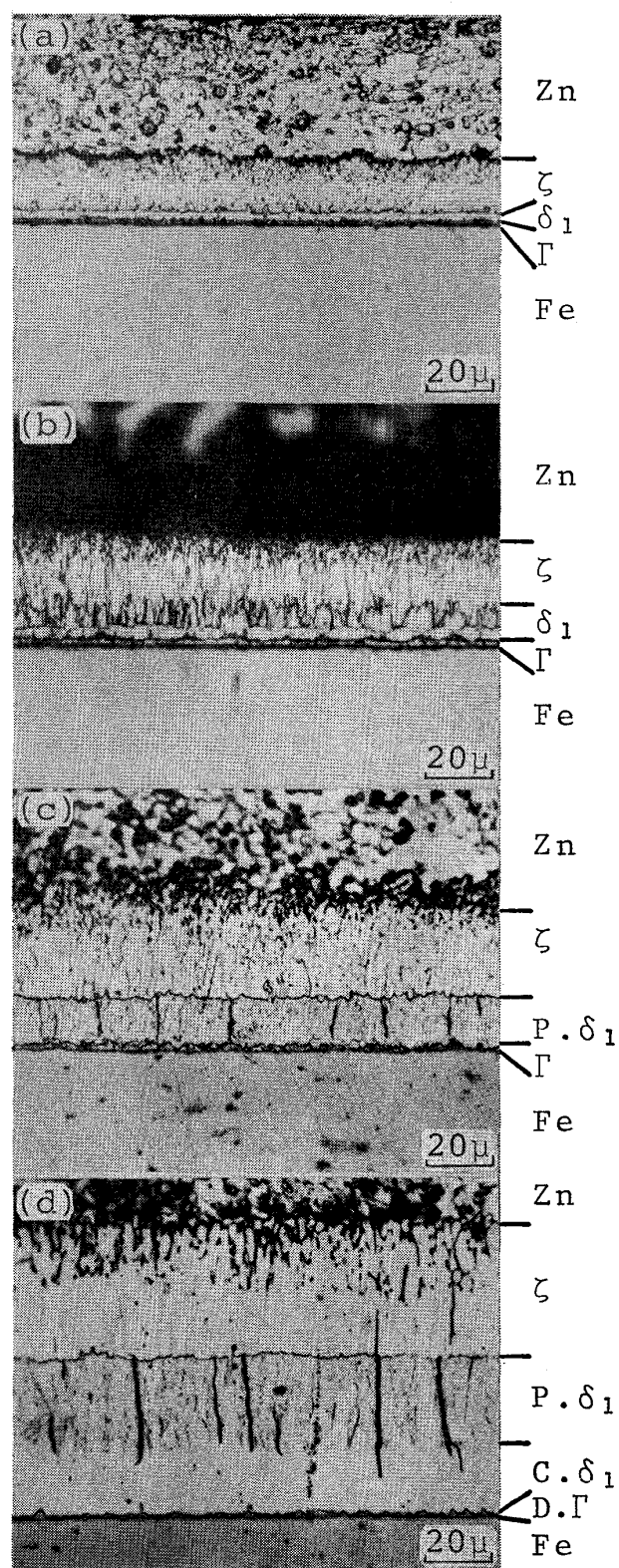


Photo. 3. Photomicrographs of alloy layers formed at 430°C for various periods of time.

(a) 1.5 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 80 min

の反応では Fe と Zn 間にまず ζ 相が出現し、その後 ζ 相中の Fe 界面近くに円錐状の δ_1 晶が出現する。 δ_1 晶

はやがて数を増し、互いに横方向に連結して層状に成長する結果 ζ 相が 2 分される。固体反応との比較から、Photo. 2 の薄い層状領域はいずれは完全に分断される Fe 側 ζ 相 (既報¹⁰⁾¹¹⁾ に準じて以後 ζ' 相と称する) であり、430°C の Fe と溶融 Zn との反応においてもまず最初に ζ 相、続いて δ_1 相の順に出現するものと考えてさしつかえない。

Photo. 3 は同じく 430°C で浸漬時間をさらに延長したときの光学顕微鏡組織を示す。まず 1.5 min 浸漬の Photo. 3(a) において δ_1 相と Fe との間に薄い化合物相が存在する。この化合物相はその後 Photo. 3(b) で Fe と接する縞状組織を有する層へと成長するので Γ 相である。Photo. 3(a) の試料のレプリカを電子顕微鏡観察したが、Photo. 2 で見受けられた ζ' 相は認められなかった。Fe と固体 Zn との反応における Γ 相が層状に成長した段階では ζ' 相が存在しない¹⁰⁾¹¹⁾ ので、ここでも ζ' 相はすでに消失しているものとする。Photo. 3(a) における δ_1 相と ζ 相との界面はほぼ平滑であるが、その後 Photo. 3(b) に見受けられるように歯牙状を呈する。この段階における δ_1 相はあたかも 2 相のごとく観察されるが、 δ_1 相中に見受けられる境界線はピントのわずかな加減によつて消失し、バフ研磨時間の短い場合には不鮮明となるので、おそらく硬度の相違にもとづいてバフ研磨の際に生じた単なる凹凸に過ぎない。その後 δ_1 相と ζ 相との界面は Photo. 3(c) に見受けられるように再び平滑となる。この段階における δ_1 相は柵状組織を呈するいわゆる palisade δ_1 のみからなるが、その後 Photo. 3(d) のような無地組織のいわゆる compact δ_1 が出現することによつて δ_1 相は 2 層で構

成される。ほぼ同じ頃 δ_1 相と Γ 相との間に層幅のきわめて薄い無地組織の Γ_1 相が出現し、化合物層は Zn 側から ζ , δ_1 (palisade δ_1 と compact δ_1), Γ_1 および Γ 相の順に層状に配列した最終組織となる。

Fig. 2 は Photo. 3 に示した種々なる浸漬段階における化合物層を Fe から Zn 側に向つて走査したときの EPMA による線分析曲線である。図中 8 種類の線分析曲線では Fe 領域に Zn を固溶した α 固溶体が検出されなかつたので、化合物層領域のみを拡大して示してある。曲線(a), (b)および(c)はそれぞれ Photo. 3(a), (b) および (c) を 10 μ /min の試料送り速度で、曲線(d) は Photo. 3 (d) を 20 μ /min の試料送り速度で走査した結果であり、曲線(e)~(h) は特に試料送り速度を 2 μ /min と遅くして Photo. 3 (a)~(d) の Γ , Γ_1 および δ_1 相の一部の領域を拡大測定した結果である。各曲線の距離を示す尺度として図には 1 min 間のチャート送り距離を線分で、同じく試料送り距離を μ 単位で記入してある。また図中、横軸に平行な点線は 430°C における ζ , δ_1 , Γ_1 および Γ 相の平衡組成範囲を示し、 ζ および δ_1 相については HANSEN⁴⁾ の状態図、 Γ_1 および Γ 相については BASTIN ら¹²⁾ による状態図を利用した。曲線(a) から明らかなように Photo. 3(a) における ζ 相は δ_1 相組成から ζ 相組成までの幅広い組成範囲を有し、 δ_1 相もまた曲線(e) から明らかなように Fe 側に偏倚した非平衡組成を有する。 δ_1 相が比較的厚く成長した Photo. 3(b) における ζ 相は曲線(b) から明らかなようにほぼ平衡組成を有する。曲線(b) において δ_1 相の濃度が前述の境界線を境として不連続であるように見受けられるが、曲線(f) から明らかなように濃度分布は連続している。曲線(d) において compact δ_1 と palisade δ_1 との間にこれらの 2 層があたかも異種相であるかのような濃度飛躍が見受けられるが、後で述べるように δ_1 の 2 層は異種相ではない。なお Γ 相は Photo. 3 の段階では層幅が電子ビーム径 (2~3 $\mu\phi$) 程度であるので、距離軸の拡大された曲線(e)~(h) にも現われていない。

Fig. 3 は 430°C における各化合物相の層幅および全相の合計幅の対数と浸漬時間の対数との関係を示す。 ζ' 相は層幅がきわめて薄く測定が困難であつたので図には描かれていない。また Γ および Γ_1 相は従来 2 相の合計幅、いわゆる double Γ 層の幅が測定されているので、ここでも Γ_1 相出現後に限つて double Γ 層の幅を図示することにした。縦軸に平行な一点鎖線より短時間側は装置 A、長時間側は装置 B による測定結果であり、一点鎖線の両側における測定点が滑らかに結ばれるので装置

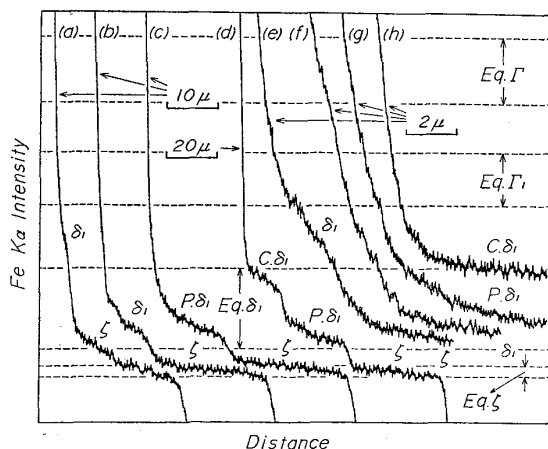


Fig. 2. Scanning profiles of alloy layers formed at 430°C for various periods of time by EPMA. (a) and (e): 1.5 min, (b) and (f): 5 min, (c) and (g): 10 min, (d) and (h): 80 min

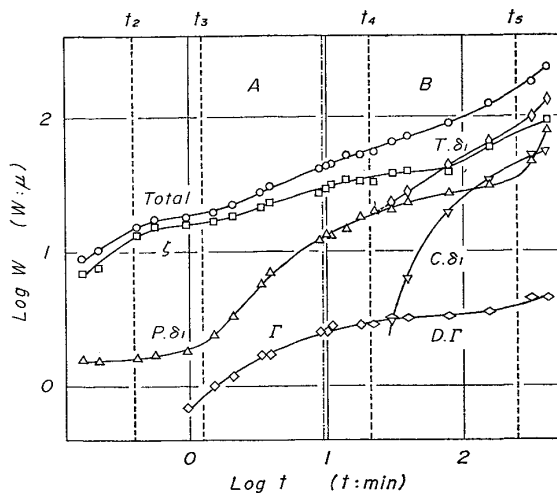


Fig. 3. Variation of phase layer thickness with immersion time at 430°C.

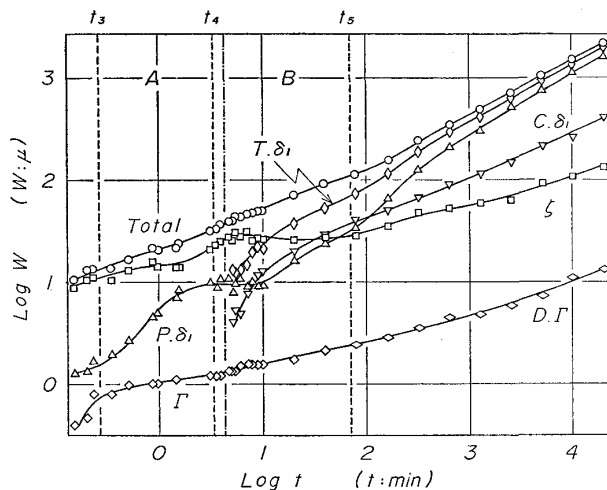


Fig. 4. Variation of phase layer thickness with immersion time at 460°C.

による差異のないことは明らかとなる。縦軸に平行な点線のうち t_2 は Fig. 3 の $\log W - \log t$ 曲線を書き換えてえた $W - \sqrt{t}$ 曲線の $W=0$ 外挿値から求めた Γ 相の出現時間であり、点線 t_4 は同様にして求めた compact δ_1 層の出現時間である。なお 430°C では最短浸漬時間の 5 sec ですでに palisade δ_1 層の存在が確認されているので、これより短時間と考えられる palisade δ_1 層の出現時間、 t_1 を求めることが不可能であった。Fig. 3 では Γ 相の出現後、相の成長速度が低下し、さらに点線 t_3 および t_5 から palisade δ_1 層が急成長を開始している。palisade δ_1 層の 2 度にわたる急成長は Γ 相および compact δ_1 層の出現からそれぞれ若干遅れて観察され、この状況は既報¹¹⁾ の Fe と固体 Zn との反応と同様であったので、既報に準じて t_3 および t_5 をそれぞれ palisade δ_1 層の第 1 回および第 2 回急成長開始時間と称

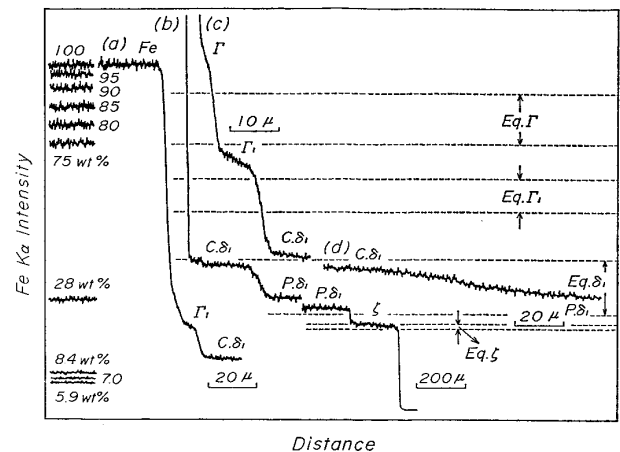


Fig. 5. Scanning profiles of alloy layer formed at 460°C for 14.2 day by EPMA.

することにする。

Fig. 4 は Fig. 3 と同様に両対数で示した 460°C における相成長曲線である。この温度では浸漬後まもなく、palisade δ_1 層の第 1 回急成長ははじめた後 430°C と同様に compact δ_1 層が出現し、引き続いて palisade δ_1 層が第 2 回急成長を開始する。palisade δ_1 層の第 2 回急成長は浸漬後約 300 min でほぼ完了し、その後各相の成長曲線は大きな変化を示さず、浸漬時間の経過とともに相成長曲線はしだいに平滑となる。

Fig. 5 は Fig. 4 の 460°C、最長浸漬時間の 14.2 day における化合物層の EPMA による線分析曲線を示す。化合物層は幅がきわめて厚く全体で 2.1 mm にも達するので、試料送り速度を種々に変え、線分析曲線を分割して描いた。図中左側に示した標準試料の $\text{FeK}\alpha$ 強度は曲線 (a) にのみ関連し、横軸に平行な点線で示した各化合物相の平衡組成範囲は曲線 (b), (c) および (d) に関連する。まず曲線 (a) は平衡状態図の 460°C において Fe に Zn を約 8 wt% 固溶した α 相が存在するので、 α 相の検出を目的として Fe 領域を走査したものであるが、標準試料の $\text{FeK}\alpha$ 強度との比較から明らかなように α 相の出現は認められない。曲線 (b) は化合物相領域の線分析曲線で、厚く成長した palisade δ_1 層内の分析曲線を約 1.3 mm 省略して示されている。ここでも、palisade δ_1 層と compact δ_1 層間に濃度飛躍のような急激な濃度変化を示す領域が認められる。試料の送りを減速することによってこの領域を拡大したものが、曲線 (d) であり、両 δ_1 層が若干急な濃度勾配によって結ばれるだけで濃度飛躍とはいえない。すでに報告¹³⁾ したように δ_1 相内の相互拡散係数の濃度依存性を測定した結果では 10.5~12.5 at% Fe (9.1~10.9 wt% Fe) の範囲

で拡散係数が著しく小さくなるので、このことが δ_1 相の層幅の比較的薄い場合あるいは δ_1 相の厚く発達したときでも試料送り速度の速い場合には濃度飛躍として観察される原因になるものと考えられる。曲線(c)はいわゆる double Γ 層を拡大したものであり、double Γ 層が Γ および Γ_1 相から成ることがわかる。

以上の濃度測定結果を要約し、Fig. 6 に代表例として 460°C における各化合物相の Fe 濃度と浸漬時間との関係を示す。横軸に平行な点線は 460°C における各化合物相の平衡組成範囲を示し、 Γ および Γ_1 相の短時間側における Fe 濃度が図示されていないのは両相の層幅がきわめて薄く測定が不可能であったことにともづく。 δ_1 相は t_4 まで palisade δ_1 のみから成り、このときの δ_1 相に接する δ_1 相の境界濃度は時間に依存して著しく変化する。 t_4 をすぎ compact δ_1 層が出現し、ほぼ同時に Γ_1 相が現われるとまもなく δ_1 相の Γ_1 側および ζ 側境界濃度はほぼ定常値に達し、以後一定となる。前述のように palisade δ_1 と compact δ_1 は異種相ではないが両層の間に存在する急な濃度勾配領域を境にして顕微鏡組織が異なるので、Fig. 6 では t_4 以後について palisade δ_1 層と compact δ_1 層についての組成範囲を分割して示している。 t_3 および t_5 はそれぞれ palisade δ_1 層が第1回および第2回の急成長を開始する時間であり、いずれの場合にも palisade δ_1 層の組成範囲が著しい時間変化を示している。 δ_1 相の相互拡散係数はきわめて顕著な濃度依存性を有し、たとえば相互拡散係数がほぼ

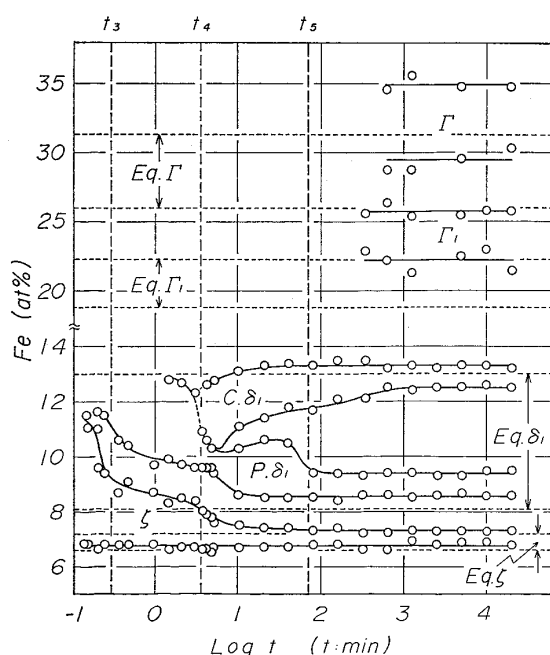


Fig. 6. Time dependence of Fe concentration in intermediate phase layers at 460°C .

極小となる 11 at% Fe (9.6 wt% Fe) から濃度が 9 at% Fe (7.8 wt% Fe) に変化すると相互拡散係数は約 30 倍まで増大する¹³⁾。したがって palisade δ_1 層の第1回および第2回急成長にはそれぞれ palisade δ_1 層の組成範囲の変化に伴う相互拡散係数の変化が大きく影響しているものと考えることができる。

Fig. 7 は各化合物相の出現時間および palisade δ_1 層の2度の急成長開始時間、 $t_1 \sim t_5$ の対数と加熱温度の逆数との関係を示す。図には本研究の結果とともに既報¹¹⁾の固体反応の結果も含められており、 $t_2 \sim t_5$ は両結果を通して良好な直線関係となる。本研究では t_1 に関して何んらの情報をえていないが、 $t_2 \sim t_5$ と同様に固体反応における t_1 の直線を溶融 Zn メッキ温度まで外挿することは可能と考えられる。 t_1 を 460°C に外挿すると、1.8 sec がえられる。この値は本研究で実験可能な最短時間の 5 sec よりはるかに短い。結局高温になるにしたがって t_1 および t_2 の検出が困難となるだけで、溶融 Zn メッキ反応においても固体反応と同様にまず浸漬とほぼ同時に ζ 相の出現、 t_1 (palisade δ_1 の出現)、 t_2 (Γ の出現)、 t_3 (palisade δ_1 の第1回急成長)、 t_4 (compact δ_1 および Γ_1 の出現) および t_5 (palisade δ_1 の第2回急

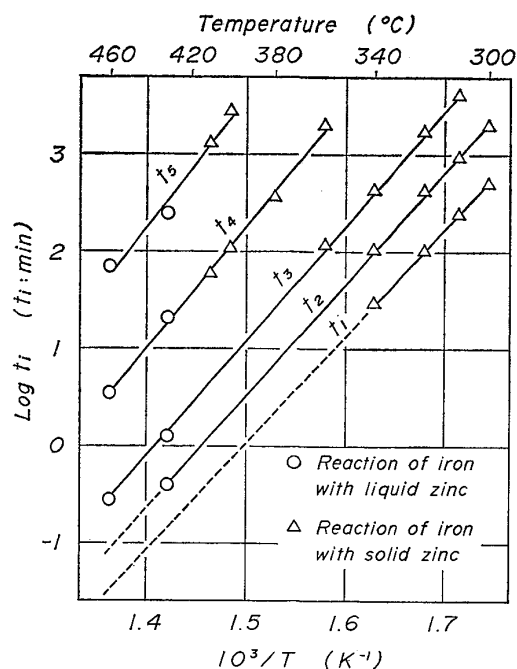


Fig. 7. Temperature dependence of the formation times of phase layers and the beginning times of rapid growth of palisade δ_1 phase layer.

t_1 , t_2 and t_4 : Formation of palisade δ_1 , Γ and compact δ_1 , respectively. t_3 and t_5 : 1st and 2nd rapid growth of palisade δ_1 , respectively.

成長)が生じると考えるべきである. ここで添字 i を 1 ~ 5 とするとき, Fig. 7 の関係から $t_1 \sim t_5$ を (2) 式で表わすことが可能となる.

$$\log t_i = A_i/T + B_i \dots \dots \dots (2)$$

それぞれの i についての常数 A_i および B_i の値を Table 1 に示す. B_i は T が無限大のときの $\log t_i$ に相当するもので, Table 1 中で B_i がほぼ一定であることは無限の高温では $t_1 \sim t_5$ で生じる現象がすべて同時に始まることを意味する.

4. 考 察

Fe-Zn 2 元系平衡状態図の本研究および既報¹⁰⁾¹¹⁾の固体拡散の温度領域については, HANSEN⁴⁾以降 δ_1 および Γ 相にかぎつてしばしば修正が試みられている. δ_1 相についてはまずはじめに GHONIEM ら¹⁴⁾が δ_{1K} と δ_{1P} (本研究ではそれぞれ compact δ_1 と palisade δ_1) の 2 相に分けることを提唱したが, 最近 BASTIN ら¹⁵⁾は δ_{1K} と δ_{1P} は同一の結晶構造を有する δ_1 相に帰属することを報告した. BASTIN らは六方晶系 δ_1 相の軸比 c/a が約 11 at%Fe で最小になることを明らかにし, この組成

が前述の compact δ_1 と palisade δ_1 層間の濃度飛躍に含有されることに結びつけて, 濃度飛躍は異種相間のそれではなく, 急な濃度勾配であろうと考察した. ある組成範囲で急な濃度勾配が生じるには, その組成で拡散係数が極小になることを前提とするが, BASTIN らの報告とまったく同時期に著者ら¹³⁾も δ_1 相内の相互拡散係数を詳細に調べ, 同一の結論に達しているのは前述の通りである. もともと compact δ_1 と palisade δ_1 との間には異相界面で見受けられるような明瞭な境界がないことさらに t_4 以前に存在する palisade δ_1 層内の Fe 側に近い領域で, palisade δ_1 層独特の柵状組織が徐々に消失する形で compact δ_1 層が出現するので, compact δ_1 と palisade δ_1 とは顕微鏡組織以外にはこれらの 2 層を異種相とみなす根拠はなかつたといえる. 結局 δ_1 相に関しては種々なる議論にもかかわらず, HANSEN⁴⁾による状態図が正しいようである. Γ および Γ_1 相については, これら 2 相の顕微鏡組織の相違は当然として両者の間には明瞭な境界が見受けられる. BASTIN らは X 線回析の結果 Γ_1 相が独立した相であることを報告しているので, Γ 相の安定領域を変更するとともに Γ_1 相を付け加えて HANSEN の状態図を修正する必要があるように思われる. 以上から明らかなように Fe-Zn 系では t_4 以降にかぎつて拡散生成相と平衡状態図中の中間相とは種類において完全に一致するといえる. 拡散生成相の組成と平衡状態図との関係についても種々議論がある. Fig. 6 を見るとき, 長時間側では各相の境界濃度は定常値に達し, ほぼ一定となるが, すべて平衡の濃度より Fe

Table 1. Values of the A_i and B_i .

t_i	A_i (10^4 min K)	B_i (min)
t_1	1.11	-16.6
t_2	1.15	-16.8
t_3	1.18	-16.6
t_4	1.26	-16.7
t_5	1.35	-16.7

Table 2. Values of the exponent "n" of the ζ , total δ_1 , double Γ and total intermediate phase layers.

Source	n				Galvanizing conditions	
	Total	D. Γ	T. δ_1	ζ	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time
Present Work	0.45	0.25	0.63	0.21	460	5 sec-14.2 day
ROWLAND ¹⁹⁾		0.13	0.53	0.31	450	1 min-2 h
BLICKWEDE ⁷⁾	*	0.099	0.60	0.156	448	1 sec-6 h
	*	0.109	0.63	0.28	466	1 sec-6 h
	*	0.216	0.64	—	482	1 sec-6 h
HORSTMANN ⁸⁾		0.5	0.5		430-490	15 min-2.5 day
BLICKWEDE ²⁰⁾		0.5			450	<1 min
			0.5	0.5	450	<6 min
ALLEN and MACKOWIAK ²⁾	0.5	0.2			431-489	1 h-17 h
STRICKER and HORSTMANN ²¹⁾	0.5				433-467	2.5 min-20 min
HERSHMAN ³⁾		0.22	0.64		450	2 min-1 h
SJOUKES ²²⁾		0.23	*	0.26	459	10 sec-2 day
				0.30	459	10 sec-32 min
			0.58		459	1 min-2 h
GLADMAN, et al ²³⁾	0.40				430	10 sec-2 min
	0.27				445	10 sec-2 min
	0.28				460	10 sec-2 min

Remark * $W \propto kt^n$

側に偏倚している。一般に拡散生成相の組成は平衡状態図中のそれと一致しないという観点^{16)~18)}が容認されているようであるが、この点についてはまだ説明する段階に達していない。

緒言で述べたように溶融 Zn メッキに関する過去の研究では、全化合物相の合計幅あるいは各化合物相の層幅が (1) 式に従って成長するという見地から、しばしば (1) 式の n 値が求められている。そこで本研究結果と過去の研究結果とを比較するため、Fig. 4 の曲線を直線とみなして各曲線に最小 2 乗法を適用し n 値を求めた。ただし、今までの報告では δ_1 相については palisade δ_1 と compact δ_1 の合計としての total δ_1 、 Γ 相では double Γ 層について求められているので、ここでも過去の方法に準ずることとした。Table 2 は n 値をまとめたものであり、表中かなりの欄が空白となっているのは、各研究者が指数則を不成立とみなしたかあるいは測定を行なわなかったかのいずれかである。実験温度および実験時間が異なるにもかかわらず、本研究結果を含めて、合計幅については $n=0.4\sim0.5$ 、double Γ 層では $n=0.2\sim0.25$ 、 δ_1 では $n=0.58\sim0.64$ 、 ζ では $n=0.2\sim0.3$ となる頻度がきわめて高くなっている。

Fig. 8 は Fig. 4 の各曲線の接線の傾き $\Delta \log W / \Delta \log t$ を $\log t$ に対して描いたものである。各曲線の $\Delta \log W / \Delta \log t$ はいずれも t_2 , t_3 および t_5 で始まる現象の影響によつて大きく変化しているが、長時間では 0.5 に漸近しているの、きわめて長時間の浸漬では各相の成長は拡散によつて支配される定常状態に達することは容易に想像される。Fig. 8 で δ_1 相についての $\Delta \log W / \Delta \log t$ を全体としてみれば 0.5 より大きく、全相の合計幅は、0.5 に近いが 0.5 より小さい。帰するところ、 n 値は t_i

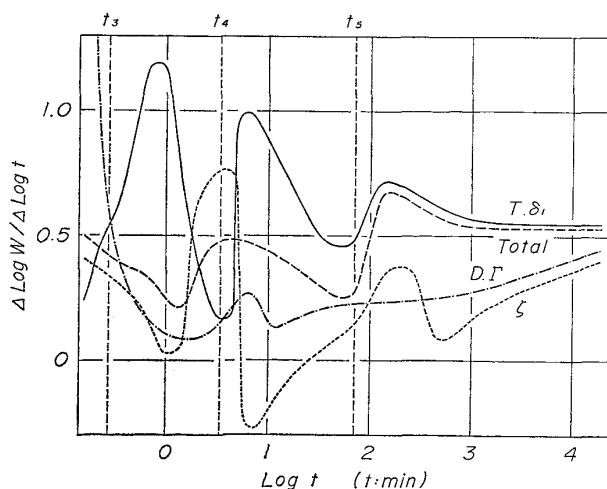


Fig. 8. Change in slopes of tangents to the log W -log t curves at 460°C.

で生じる相成長曲線の変化を平均化したものであり、これによつて各相ごとに比較的近接した n 値がえられたように思われる。もちろん t_5 の時間が無視できるようなきわめて長時間の実験を行なえば、 n 値はすべての相について 0.5 になるものと考えてよい。

工業的に行なわれている溶融 Zn メッキ法では通常 Γ_1 および compact δ_1 層の存在が認められない。このことは浸漬時間が t_4 に達する前にメッキが中止されていることを意味する。したがって短時間の浸漬における相成長の動力学を調べる必要があり、この点については目下検討中である。

5. 結 論

Fe と溶融 Zn との反応で形成する金属間化合物相の形成順序および相成長変化を 430 および 460°C の温度 5 sec~14.2 day の時間範囲について調べた。結果は次のように要約される。

(1) 化合物相は ζ 相および palisade δ_1 層に続いて Γ , Γ_1 相、さらに compact δ_1 層の順に出現した。 ζ 相と palisade δ_1 層のいずれが先に出現するかは直接明らかにすることができなかったが、固体反応結果との種々なる比較から ζ 相が最初に出現すると考えられる。

(2) 新相が出現すると既存相の成長速度は複雑に変化し、またこの変化とは別に Γ 相および compact δ_1 層の出現後の 2 度にわたつて palisade δ_1 層の成長速度が急増した。化合物相の成長は単純な指数関数に従わない。

(3) palisade δ_1 層の急成長時あるいはその直前で palisade δ_1 層の組成範囲が顕著に変化する。palisade δ_1 層の急成長は組成範囲の変化に伴う拡散係数の変化にもとづく可能性が強い。

文 献

- 1) H. BABLIK: Galvanizing, (1950), p. 167 [John Wiley & Sons]
- 2) C. ALLEN and J. MACKOWIAK: Corros. Sci., 3 (1963), p.87
- 3) A. A. HERSHMAN: 7th International Conference on Hot Dip Galvanizing, Paris, 1964, ed. by the Zinc Development Association, London, (1967), p. 189 [Pergamon Press]
- 4) M. HANSEN and K. ANDERKO: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 737 [McGraw-Hill]
- 5) H. BABLIK and F. GÖTZL: Korrosion u. Metallsch., 17 (1941), p. 128
- 6) D. HORSTMANN and F. K. PETERS: Stahl u. Eisen, 90 (1970), p. 1106

- 7) D. J. BLICKWEDE: J. Metals, 5 (1953), p. 807
- 8) D. HORSTMANN: Stahl u. Eisen, 73 (1953), p. 659
- 9) D. HORSTMANN: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 1531
- 10) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 724
- 11) M. ONISHI, Y. WAKAMATSU, and H. MIURA: Trans. JIM, 15 (1974), p. 331
- 12) G. F. BASTIN, F. J. J. van LOO and G. D. RIECK: Z. Metallk., 65 (1974), p. 656
- 13) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 664
- 14) M. A. GHONIEM and K. LÖHBERG: Metall, 26 (1972), p. 1026
- 15) G. F. BASTIN, F. J. J. van LOO, and G. D. RIECK: Z. Metallk., 68 (1977), p. 359
- 16) J. R. EIFERT, D. A. CHATFIELD, G. W. POWELL, and J. W. SPRETNAK: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 66
- 17) 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 629
- 18) J. D. BRAUN and G. W. POWELL: Met. Trans., 4 (1973), p. 1207
- 19) D. H. ROWLAND: Trans. ASM, 40 (1948), p. 983
- 20) D. J. BLICKWEDE: Proc. Galvanizers Comm. Amer. Zinc. Inst., 34 (1956), p. 40
- 21) F. STRICKER and D. HORSTMANN: Stahl u. Eisen, 83 (1963), p. 1640
- 22) F. SJOUKES: Metal Finishing J., 17 (1971), p. 238
- 23) T. GLADMAN, B. HOLMES, and F. B. PICKERING: JISI, 211 (1973), p. 765