

## 論 文

## S35C と 溶 融 亜 鉛 と の 反 応

吉賀 秀人\*・内山 休男\*・土田 耕助\*<sup>2</sup>

## Reaction between S35C and Liquid Zinc

Hideto KOGA, Yasuo UCHIYAMA, and Kosuke TSUCHIDA

## Synopsis :

To study the effect of alloying element in steel on the reaction between solid iron and liquid zinc, S35C samples were immersed into pure molten zinc for 60–6 000 s in the temperature range of 713 K–873 K. Structure and thickness of alloy layers were examined. Iron mass loss, iron dissolved into the zinc bath and iron remained in the alloy layer, were measured. The results are as follows :

(1) The alloy layer consists mainly of (i)  $\zeta$  layer at 713 K–753 K, (ii) ( $\delta_1 + \gamma$ ) mixture layer at 773 K–813 K, and (iii)  $\delta_1$  layer at 833 K–873 K. In the alloy layer, rows of  $Fe_3ZnC$  particles are found in the direction perpendicular to the steel/alloy layer interface.

(2) In the temperature range of above-mentioned (i) and (ii), the alloy layer thickness decreases as immersion temperature increases. In these temperature range, the alloy layer contains liquid zinc and grows faster.

(3) Iron remained in the alloy layer depends on the alloy layer phase, and iron dissolved into the zinc bath depends on the “drop off” of the alloy layer. The total loss of iron is determined by combination of these two reactions with zinc depending on immersion temperature.

(4) Though alloying elements in steel do not affect the Fe–Zn reaction in the temperature range of 773 K–873 K, they affect the formation and growth of the  $\zeta$  layer and make the Fe–Zn reaction active below 753 K.

## 1. 緒 言

筆者らは、鉄鋼と溶融亜鉛との反応の研究の一環として、鋼中に存在する種々の合金元素がこの反応に及ぼす影響を明確にすることを目的として検討を進めている。これまでの報告によると、鋼中の合金元素の中で Si および C が鉄–亜鉛間反応に大きな影響を及ぼし<sup>1)~6)</sup>、中でも C は鋼中の含有量のみならずその存在形態により鉄–亜鉛間反応に及ぼす影響が異なることが報告されている<sup>2)~6)</sup>が、この原因についてはまだ明確な説明がなされた報告は見当らない。しかもこれまでに報告されたこれらの研究は実際の操業温度である 723K~733K 附近におけるものがほとんどである。Si を含有する鋼の溶融亜鉛めつきは含有 Si の影響が少ない高温での操業が望ましいといわれている<sup>7)</sup>にもかかわらず、現在まで高温での反応についてはほとんど目が向けられていないようと思われる。

そこで本研究においては市販炭素鋼 S35C を試料と

し、これを広範囲な温度域において溶融亜鉛と反応させ、その反応性について得られた結果をすでに筆者らが報告した純鉄 (0.005% C, 0.005% Si)<sup>8)</sup>、S10C (0.101% C, 0.24% Si) および S15CK (0.151% C, 0.28% Si)<sup>9)</sup> と溶融亜鉛との反応の結果と比較・検討し、鋼中に含まれる合金元素が鉄–亜鉛間反応に及ぼす影響を解明する上での知見を得ることを目的とする。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料の調製

市販炭素鋼である S35C の  $\phi$  25 mm 丸棒を用いて実験したが、その組成を Table 1 に示す。この丸棒に支持用の  $\phi$  4 mm の小孔をあけ、約 2 mm 厚さの円板に切り出し、その表面をエメリー紙およびダイヤモンド・ペーストにて研磨して鏡面とし、真空中で 1 123K に 6 000 s 保持後炉冷した。熱処理された試験片表面は、再びダイヤモンド・ペーストで研磨することにより酸化膜を除去し、トリクロレンで脱脂して試料に供した。

昭和 56 年 1 月 14 日受付 (Received Jan. 14, 1981)

\* 長崎大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi Nagasaki 852)

<sup>2)</sup> 長崎大学工学部 (現: 三陸ファイバー(株)) (Faculty of Engineering, Nagasaki University, Now Sanriku Fiber K. K.)

Table 1. Chemical compositions of S35C.

Element	C	S	Si	P	Mn
Mass (%)	0.374	0.017	0.22	<0.030	0.60~0.90

## 2.2 実験方法

2枚1組として石英棒につるした試料を、Ar雰囲気とした鉛浴および亜鉛浴を同一炉内に組込んだ二浴炉を用い亜鉛と反応させた。この反応操作の手順としては、まず試料を亜鉛浴と同じ目的温度に保持された鉛浴に浸漬することにより予熱した後ただちに純亜鉛浴に所定時間浸漬し、試料を浴中より取り出し水中で急冷した。

これらの処理された2枚1組の試験片のうちの1枚を試料表面に垂直に切断して、組織観察および合金層厚さ測定用とした。他の1枚はインヒビターを添加したHCl溶液で合金層を溶解し、この液を分析することにより合金層中の鉄量を求めるとともに、未溶解の鉄試料の重量を測定し、浸漬前の試料重量よりこの値を差し引き全反応鉄量を求めた。また、浸漬後の亜鉛浴を十分攪拌したあと石英管にてその一部を採取し、これをHClで溶解し鉄を分析することにより浴中へ溶出した鉄量を求めた。

## 2.3 実験条件

浴温度は713Kから20K間隔で873Kまでの9水準とし、浸漬時間は60s, 120s, 300s, 600s, 1200s, 3000s, 6000sの7水準とした。

## 3. 実験結果および検討

鉄鋼を溶融亜鉛中へ浸漬すると鉄と亜鉛が反応し、鉄-亜鉛金属間化合物が形成される。この化合物の生成は一般に平衡状態図にしたがうので、浸漬温度が異なると生成化合物が異なる場合も考えられる。もしも形成される相が異なると、鉄-亜鉛間の反応も異なることが予想され、また、たとえ同じ相が形成されてもその形成状態が異なれば鉄-亜鉛間の反応は変化すると考えられる。そこでまず形成される合金層組織を検討することとする。

鉄-亜鉛間反応を評価するために、一般的には合金層厚さと全反応鉄量とが用いられている。本論文でもこれにしたがい合金層厚さおよび反応鉄量の変化を基にして鉄-亜鉛間の反応性を検討する。亜鉛と反応した鉄は合金層を形成するとともに浴中へも溶け出す。したがつて、全反応鉄量のみならず合金層中の鉄量および亜鉛浴中へ溶出した鉄量を知ることは、鉄-亜鉛間反応におけるいろいろの現象をより確実に理解する手段になると期待される。そこで本論文では、反応後の試料における合金層中の鉄量および亜鉛浴中へ溶出した鉄量を調べ、得られた結果を用いて総合的に全反応鉄量を検討することとする。

## 3.1 合金層組織

713K, 600s 浸漬で形成された合金層組織をPhoto. 1(a)に示す。合金層は下側の鉄素地から非常に薄い $\Gamma$ 層、白く見える $\delta_1$ 層、黒く腐食された $(\delta_1+\eta)$ 混合層および厚い $\zeta$ 層よりなり、S15CKの場合に形成される合金層と同じ組織を示す。また、Photo. 1(a)中の矢印で示した部分においては、黒い斑点の列が合金層と鉄素地界面に垂直な方向に並んで観察される。 $\zeta$ 層はPhoto. 1(b)の拡大図に示すごとく小結晶の集合体である。反応後の試料表面を鉄表面に平行に研削して得られた $\zeta$ 層面のX線回折図を求めるとき、Zn( $\eta$ )と $\zeta$ の回折ピークが得られるので $\zeta$ 層は厳密には $\delta_1$ と $\eta$ との混合層である。この混合層は、反応後亜鉛浴より取り出した直後に試料表面を石英棒でつつくと容易に動くことにより、浸漬時においては半溶融状態である。このように $\zeta$ 層が小結晶の集合体であり、 $\zeta$ 層中に $\eta$ が存在し、この $\eta$ が $\delta_1$ と接して $(\delta_1+\eta)$ 混合層が形成され、このため $\delta_1$ 層厚さが薄くなると思われる。

前述の合金層中に生成する黒い斑点は、S10CおよびS15CKを溶融亜鉛と反応させた場合においてもそれらの合金層内で観察されており、 $Fe_3ZnC^{10}$ と推察されるが、この黒い斑点の存在する部分の $\zeta$ 結晶は他の部分に比して粒が小さく、数が多い。このことから、黒い斑点である $Fe_3ZnC$ が $\zeta$ 結晶の核生成を促進するものと推察される。

純鉄においては一例としてPhoto. 2に示すように合金層/素地界面は平滑であるが、S35CではPhoto. 1(a)のごとくこの界面は起伏が多い。この現象は、反応の進行がこの界面で一様に起こっていないことを示唆するものである。713K浸漬において形成される合金層は、浸漬時間に関係なくすべて前述のような組織である。

浸漬温度733Kにおいては、Photo. 3に示すごとく鉄素地から $\Gamma$ 、 $\delta_1$ 、 $\zeta$ の順に合金層が形成され、 $(\delta_1+\eta)$ 層は生成しない。 $\zeta$ 相は713Kにおいては小結晶の集合体であるが、733Kと温度が上昇すると合金層界面に垂直な方向に細長く伸びた大きな結晶となり、 $\delta_1$ 層との境界においては界面にそつて密にならび $\delta_1$ 層の亜鉛側表面を完全に被覆する。したがつて、 $\delta_1$ と $\eta$ との接触は起こらないので $(\delta_1+\eta)$ 混合層は形成されないものと思われる。純鉄・S10Cの場合には浸漬時間が長くなるにつれて $\zeta$ 層は、 $\zeta/\delta_1$ 界面の全領域にわたつてこの界面に平行に密にならぶが、S35Cでは $\delta_1$ 層表面近傍のみ密にならび、その界面より $\eta$ 側にはなれた部分においては柱状晶の間に $\eta$ 相が入り込んでいる。また、この $\zeta/\delta_1$ 界面はPhoto. 2に示す純鉄の場合と同じく起伏に

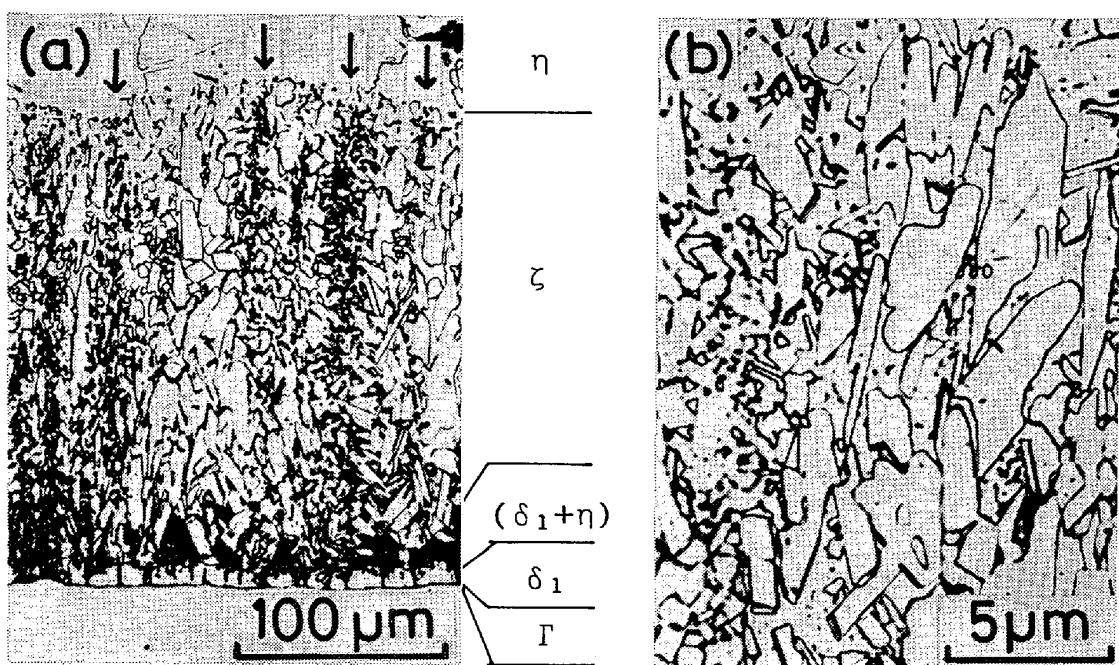


Photo. 1. Alloy layer structures of S35C. (a) 713 K, 600 s, (b) 713 K, 3000 s.

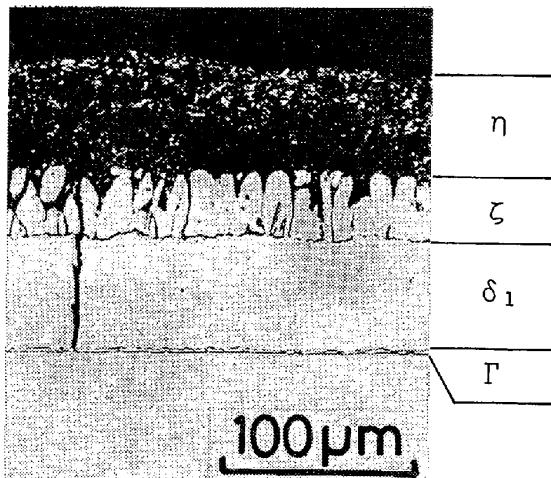


Photo. 2. Alloy layer structure of pure iron, 713 K, 3000 s.

富んでいる。このような状態で形成された $\zeta$ 層の厚さは浸漬時間とともに厚くなるが、浸漬時間がさらに長くなり 3000 s および 6000 s では逆に薄くなり、これにともなつて  $\delta_1$  層が厚くなる。この場合  $\delta_1$  層には palisade 領域と compact 領域<sup>11)</sup>が認められる。

753 K 浸漬においては浸漬時間が短いと $\zeta$ 相の結晶粒の数が少なく、その成長が遅く、このため  $\delta_1$  層が $\zeta$ 相で完全に被覆されず、この部分の  $\delta_1$  相上には  $(\delta_1+\eta)$  混合相が生成する。 $\zeta$ 相は、浸漬時間の延長にともない大きく成長するが、6000 s の浸漬時間を経過してもいまだ $\zeta$ 相間にすきまがあり、そのすきまに  $(\delta_1+\eta)$  が存在する。

773 K～813 K の浸漬温度では、Photo. 4 に示すごとく鋼素地側から  $\Gamma$ ,  $\delta_1$ ,  $(\delta_1+\eta)$  の順に合金層が形成され、 $\zeta$ 相は認められない。この温度域においては浸漬時間が長くなるにしたがい、 $(\delta_1+\eta)$  層は  $\eta$  層中へ脱離する。この現象は純鉄・S10C・S15CK においても観察されるので、この温度域で形成される合金層組織には鋼中の合金元素が大きな影響を及ぼしているとは思われない。

833 K 以上の浸漬温度においても $\zeta$ 層は形成されず、合金層は Photo. 5 に示すごとく鋼素地から  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  の順に形成され、 $\eta$ 相中に  $\delta_1$  相の小結晶が脱離・浮遊しており、純鉄と同じ組織である。したがつて、この温度域で形成される合金層組織にも鋼中の合金元素は影響を

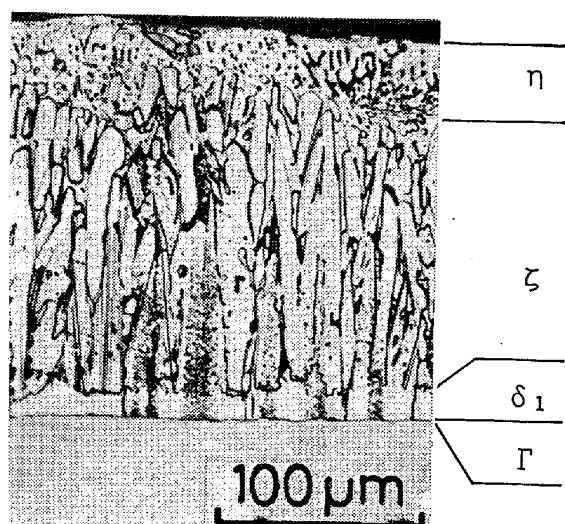


Photo. 3. Alloy layer structure of S35C, 733 K, 600 s.

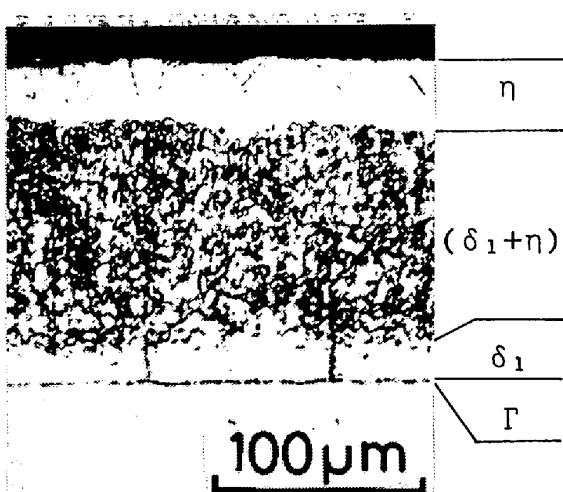


Fig. 4. Alloy layer structure of S35C, 793 K, 600 s.

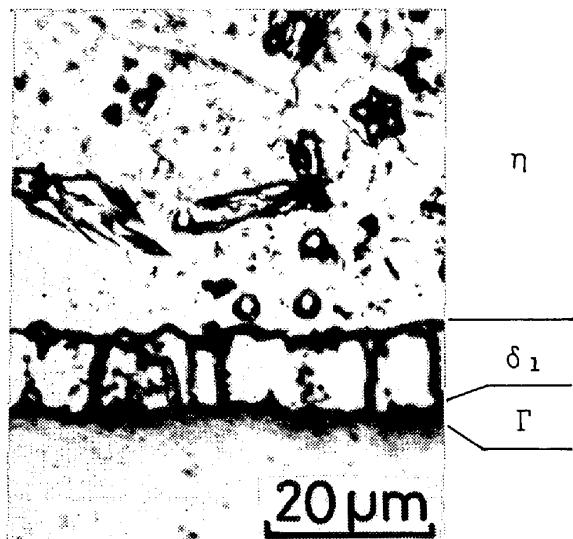


Photo. 5. Alloy layer structure of S35C, 873 K, 6000 s.

及ぼしていないと思われる。

### 3.2 合金層厚さ

Fig. 1 に各浸漬時間における全合金層厚さの浸漬温度依存性を示す。浸漬時間が 1200 s までは全合金層厚さと浸漬温度の関係は次に述べる 3 つの温度域に類別される。すなわち、低温側から (i) 浸漬温度の上昇とともに全合金層厚さが減少する 713K~753K, (ii) 厚さ減少の割合が (i) に比べてゆるやかになる 753K~813K, (iii) 全般に厚さが薄く、合金層の成長がほとんど見られない 833K~873K の 3 温度域である。これらの類別された温度域の特徴について調べるために、各構成合金層の厚さの全合金層厚さに占める割合について比較・検討することとする。このため、一例として 600 s 浸漬における全合金層厚さと個々の合金層厚さを Fig. 2 に示す。この場合に  $\Gamma$  相は全温度域において非常に薄く、全

合金層厚さにほとんど寄与しないので省略する。この図によると先に述べた 3 つの温度域における全合金層厚さの変化はそれぞれ (i) —  $\eta$  相, (ii) —  $(\delta_1 + \eta)$  相, (iii) —  $\delta_1$  相の厚さの温度依存性により生ずることが明白である。(ii)・(iii)の領域における温度依存性は純鉄および他の炭素鋼と同じ傾向を示すが、(i)の領域における温度依存性は、純鉄とは全く異なるが、S15CK とは同じ傾向を示し、S10C とはほぼ同じ傾向を示す。

固-固拡散対を作製し、これを加熱した場合拡散層（合金層）の厚さは一般に反応温度の上昇あるいは反応時間の延長とともに厚くなる。しかし、S35C の浸漬結果においては 713K~753K および 773K~833K の 2 つの温度域において全合金層厚さは、浸漬温度の上昇とともにない急激に減少する。この現象は 713K~753K の温度域においては  $\eta$  と  $\eta$ , 773K~833K の温度域においては  $\delta_1$  と  $\eta$  の混合層に起因し、いずれの場合も液相  $\eta$  が関与する。

773K~833K において合金層厚さが浸漬温度と負の相関を示すことを述べたが、この現象は次のように考察される。すなわち、733K 以上では合金層中に  $\eta$  相が生成しないため  $\delta_1$  相と  $\eta$  相が接触する。この場合に  $\eta$  相が  $\delta_1$  相中へ侵入する能力は後述するごとく高温になるほど強いと考えられ、 $(\delta_1 + \eta)$  層の厚さは  $\eta$  の侵入をうけて分離した  $\delta_1$  結晶が合金層より脱離し、 $\eta$  相中へ浮遊しなければ高温ほど厚くなる。一方、 $\eta$  相の安定温度域はこれまで 768K と考えられていたが<sup>12)</sup>、最近 MACKOWIAK ら<sup>13)</sup>は 798±10K まで、GELLINGS ら<sup>14)</sup>は 804±10K までと報告している。これらの報告にしたがうと相接する  $\delta_1$  相と  $\eta$  相との関係は約 803K 以上では平衡関係にあり安定であるが、この温度以下では低温ほど不安定であり、 $\delta_1$  相中への  $\eta$  の侵入能力が一定ならば低温ほど  $(\delta_1 + \eta)$  層が厚くなる。以上述べたように 803K 以下の浸漬温度において  $(\delta_1 + \eta)$  層厚さに影響を及ぼす 2 つの因子が考えられるが、温度が低いところでは  $\delta_1$  相中への  $\eta$  の侵入能力の寄与が大きく、温度が高い方では  $\delta_1$  相と  $\eta$  相間の安定さの寄与が大きいと考えれば中間の温度において  $(\delta_1 + \eta)$  層厚さはピークを示すと思われる。

713K~753K における組織観察の結果によると、 $\eta$  相の結晶粒は低浸漬温度では細く、数が多く、高浸漬温度では大きく数が少ないとから、この現象が逆温度依存性と関連するものと思われる。すなわち、HORSTMANN<sup>15)</sup>の報告のごとくの核生成速度が逆温度依存性に何らかの寄与をしていると推定されるが、成長をも含めた  $\eta$  相のより詳細な研究が必要と思われる。

Fig. 1 に示すとおり 3000s および 6000s 浸漬においては、全合金層厚さ-浸漬温度曲線は 733K に谷を、753K に山を持ち、1200s 浸漬までと異なる挙動を示す。そこで、Fig. 2 に示す個々の合金層厚さと全合金層厚さとの関係を 3000s および 6000s 浸漬について調べたが、個々の合金層厚さが全合金層厚さに及ぼす影響から見ると 1200s 浸漬までの場合と同じ 3 つの温度域に類別することができる。

Fig. 3 に各浸漬時間における  $\delta_1$  層厚さの浸漬温度依存性を示す。これらの曲線は、793K~813K および 733K 付近にピークを持つが、前者のピーク温度は浸漬時間が長くなるにつれて低浸漬温度側へ移行し、後者の 733K のピークは浸漬時間が 1200s より現れ、これより長時間になると急激に増加する。S10C・S15CK の場合にも同温度付近にピークが 2 つ観察されるが、純鉄では低温側のピークが 753K 付近に存在するのみであつた。

833K 以上では  $\delta_1$  相は  $\gamma$  相中へ脱離する。後出の Table 2 に示すとく、高温における全合金層の成長に対する時間指数は浸漬温度が高いほど低い。このことは著者ら<sup>16)</sup>が以前報告したごとく  $\gamma$  相の  $\delta_1$  相中への侵入、ひいては脱離の程度が高温ほど大きく、このため  $\delta_1$  相厚さが薄くなる。したがつて、 $\delta_1$  相厚さ-浸漬温度曲線は 813K 付近にピークを示す。このピーク温度は浸漬時間が長くなるにしたがい低浸漬温度側へ移行するが、この理由としては先に述べた  $\delta_1$  相と  $\gamma$  相との平衡関係、 $\gamma$  相の  $\delta_1$  相中への侵入、および  $\delta_1$  相の成長にともなう応力発生<sup>12) 17)</sup>などが影響したためと推察されるが、詳細は不明である。

合金層は、若松ら<sup>18)</sup>が報告しているように浸漬時間に

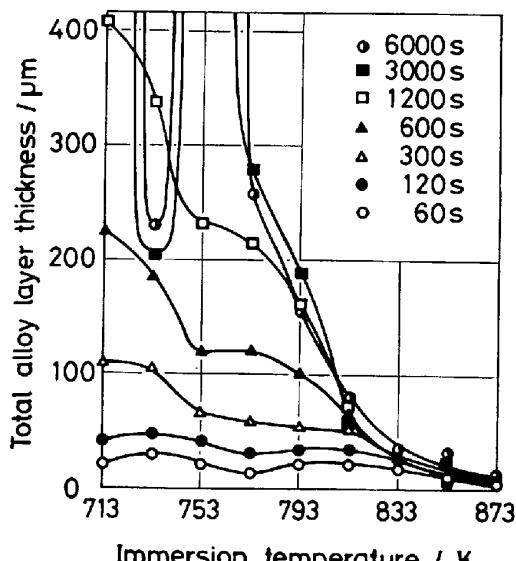


Fig. 1. Relation between total alloy layer thickness and immersion temperature for S35C.

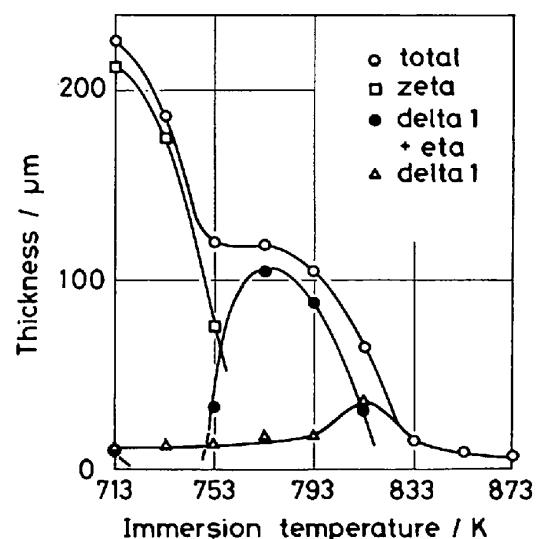


Fig. 2. Relation between alloy layer thickness and immersion temperature for S35C, 600 s immersion.

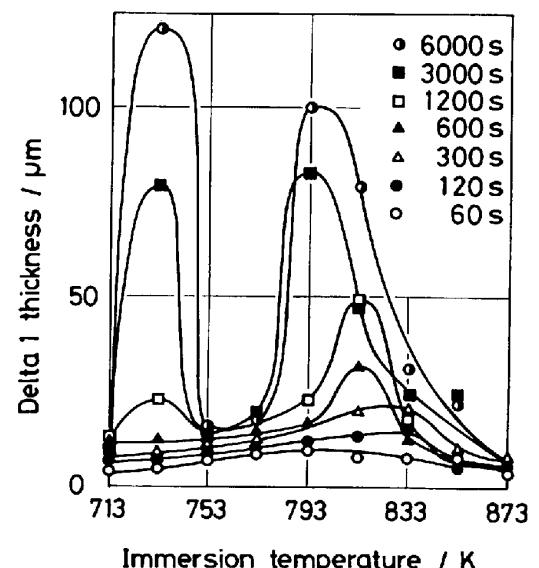


Fig. 3. Relation between delta 1 thickness and immersion temperature for S35C.

Table 2. Experimental form of total alloy layer thickness ( $\mu$ ) with immersion time (s) at various immersion temperature (K).

Temp.	Thickness	Temp.	Thickness	Temp.	Thickness
713	$0.36t^{1.00}$	733	$1.04t^{0.81}*$	753	$1.31t^{0.70}**$
773	$0.45t^{0.87}*$	793	$1.33t^{0.67}*$	813	$1.74t^{0.60}**$
833	$1.13t^{0.38}$	853	$1.99t^{0.28}$	873	$5.41t^{0.015}$

Time range

no mark : (60~6 000)s, \* : (60~1 200)s, \*\* : (50~600)s

より成長速度が変化するが、一般に浸漬時間  $t$  に対して次式で表されることが多い。

$$\text{合金層厚さ} = at^m \quad (a, m \text{ は定数}) \dots \dots \dots (1)$$

そこで、S35C の浸漬実験で得られた全合金層厚さの時間依存性を(1)式が成り立つ時間範囲について整理した

結果を Table 2 に示す。全合金層厚さに対して得られた時間指数を S35C と純鉄、S10C および S15CK について得られた値と比較すると、713K～753K の浸漬温度域においては S10C の 733K 浸漬を除いて炭素鋼に対する時間指数が純鉄のそれより約 2 倍大きい。とくに 713K 浸漬においては、純鉄に対する時間指数が 0.48 であり全合金層厚さの増加が放物線則にしたがうのに反して、炭素鋼の場合には時間指数がいずれも約 1.0 で直線則にしたがう。733K 以上の浸漬温度における全合金層厚さに対する時間指数は、純鉄と炭素鋼で大差ない。

### 3.3 反応鉄量

Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 にそれぞれ合金層中の鉄量、溶融亜鉛中へ溶出した鉄量および全反応鉄量を示す。Fig. 4 によると合金層中の鉄量と全合金層厚さとは同じ浸漬温度依存性を示す。このことは、Fig. 2 に示すごとく全合金層厚さの変化が、温度域により合金相の種類は異なるが、主たる一つの合金層の厚さの変化に依存することで説明できる。したがつて、合金層中の鉄量の浸漬温度依存性は、合金層厚さの浸漬温度依存性と対応する。

Fig. 5 より、亜鉛浴中へ溶出した鉄量は、1200s 浸漬までは一般に浸漬温度の上昇とともに増加するが、813K 以上では、その溶出量が急激に増加する。また、3000s および 6000s 浸漬においては純鉄、他の炭素鋼と同様に 733K に溶出量のピークを示す。このピーク値は、この浸漬温度で形成された  $(\delta_1 + \eta)$  混合層が長時間浸漬の結果  $\eta$  相中へ脱離することにより起こる。この現象が純鉄・炭素鋼いずれにおいても観察されることから、 $(\delta_1 + \eta)$  混合層の脱離現象に対しては鋼中の合金元素は何ら影響を及ぼしていないものと思われる。

Fig. 6 より、全反応鉄量は合金層中の鉄量の浸漬温度依存性および亜鉛浴中へ溶出した鉄量の浸漬温度依存性が重なつたものであり、その値は 713K～733K で温度と逆の相関を示し、753K～773K 付近においては 753K 付近における合金層の急激な成長過程と 773K 付近における  $(\delta_1 + \eta)$  混合層の剝離による溶出鉄量の増大とが重なり合つたためにピークを示し、793K 以上では合金層の成長が少ないために溶出鉄量と同じ浸漬温度依存性を示す。

反応鉄量についても合金層厚さと同様に浸漬時間  $t$  に対して次の関係式が成立する。

$$\text{反応鉄量} = bt^n \quad (b, n \text{ は定数}) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

全反応鉄量について得られた結果を(2)式が成立する時間範囲について整理して Table 3 に示す。全反応鉄量に対して得られた時間指数を S35C と純鉄、S10C およ

び S15CK について得られた値と比較すると、713K～753K の浸漬温度域における純鉄の場合には時間指数が約 0.5 で放物線則が成立しているが、炭素鋼の場合には S10C の 733K 浸漬を除いて時間指数は 0.6～1.0 の間であり、713K 浸漬の場合にはいずれの炭素鋼の時間指数も 0.94 でほぼ直線則が成立する。773K 以上の浸漬温度における時間指数は純鉄と炭素鋼とでほぼ同じであるが、853K および 873K と高温になると純鉄が約 1.0 であるのに対して炭素鋼の約 0.8 とやや小さい。

## 4. 結 言

S35C を 713K～873K の温度域で溶融亜鉛と 60s～6000s 反応させ、形成される合金層の組織および反応鉄量について調べるとともに、その結果を純鉄、S10C および S15CK と溶融亜鉛との反応の結果と比較・検討す

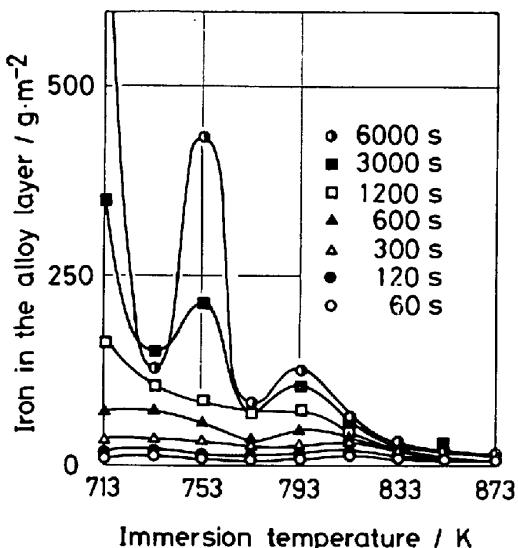


Fig. 4. Relation between iron in the alloy layer and immersion temperature for S35C.

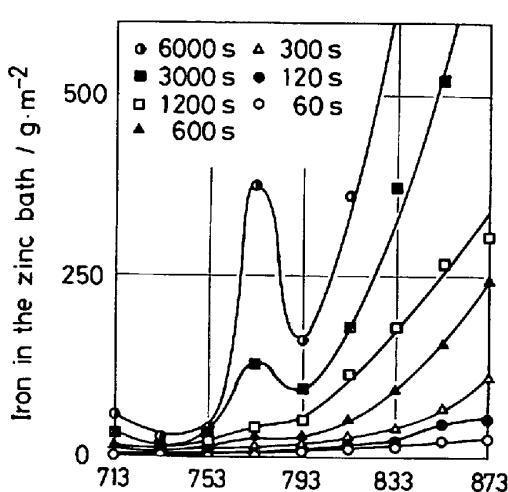


Fig. 5. Relation between iron in the zinc bath and immersion temperature for S35C.

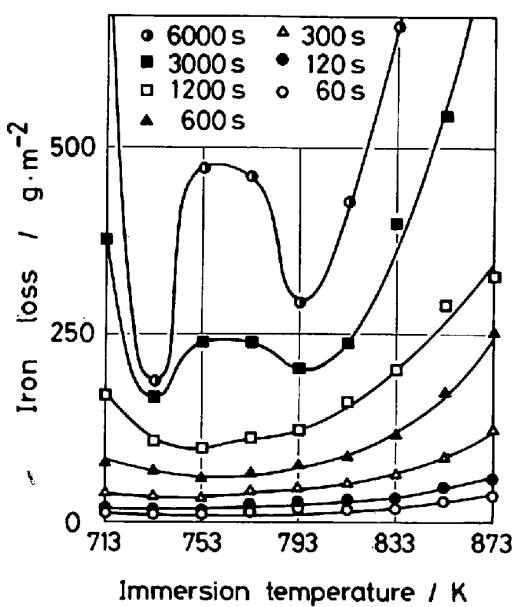


Fig. 6. Relation between iron mass loss and immersion temperature for S35C.

Table 3. Experimental form of iron mass loss ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ) with immersion time (s) at various immersion temperature (K).

Temp.	Iron mass loss	Temp.	Iron mass loss	Temp.	Iron mass loss
713	$0.21t^{0.94}$	733	$0.75t^{0.70*}$	753	$0.74t^{0.67**}$
773	$0.93t^{0.67*}$	793	$0.79t^{0.71*}$	813	$1.07t^{0.70*}$
833	$1.05t^{0.74*}$	853	$1.34t^{0.75}$	873	$1.30t^{0.81}$

Time range no mark : (60~6000)s, \* : (60~1200)s, \*\* : (60~600)s

ることにより次のことが明らかとなつた。

(1) 形成される合金層は浸漬温度により異なり、(i)  $\zeta$  相が主たる相である 713K~753K, (ii)  $(\delta_1 + \eta)$  混合層が主たる 773K~813K, (iii)  $\delta_1$  相が主たる 833K~873K の 3 温度域に分けられる。また、合金層中には  $\text{Fe}_3\text{ZnC}$  の黒い列が認められ、この部分に形成される  $\zeta$  結晶は粒が細かく、数が多い。

(2) 合金層厚さは上記(i)および(ii)の温度域において、浸漬温度の上昇に逆比例して急激に減少する。いずれの温度域においても液相  $\zeta$  が関与しており、これが相成長の増大に影響する。

(3) 合金層中の鉄量は、形成される合金層に依存して変化し、亜鉛浴中へ溶出した鉄量は合金層の脱離に大きく依存する。また、全反応鉄量は合金層中の鉄量と亜鉛浴中へ溶出した鉄量の変化が重複して変化する。

(4) 鋼中の合金元素は、773K 以上ではほとんど鉄-亜鉛間反応に影響を及ぼさないが、713K~753K の温度域では鉄-亜鉛間反応に大きな影響を及ぼし、 $\zeta$  相の成長が大きく、その結晶粒が細くかつ数が多くなるなどの現象が起ころ。

以上のことから、炭素鋼を溶融亜鉛めつきする際には

高温を使用することにより鋼中の合金元素の影響を除くことが期待できる。すなわち、713K, 733K では厚い合金層が形成され、“焼け”などを生じやすいと思われるが、753K においてはいずれの炭素鋼においても同等の全反応鉄量・合金層厚さが得られる。そこで、現在行われている溶融亜鉛めつき操業温度より 20°C ほど高い温度で操業を行えば炭素鋼の種類によらず同じ亜鉛めつき被覆が得られるものと期待される。

終わりに、本研究に多大の御助言をいただいた京都大学工学部田村今男教授に厚く感謝の意を表します。また、実験の遂行に協力いただいた安芸隆房氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) R. W. SANDELIN: Wire and Wire Products, 15 (1940), p. 655, p. 721
- 2) 阿部恵一: 金属表面技術, 14 (1963), p. 149
- 3) D. HORSTMANN: Proc. of 7th International Hot Dip Galvanizing Conference, Paris, 1964, Oxford (1976), p. 189 [Pergamon press]..
- 4) W. RÄDEKER and W. FRIEHE: 同上 (1967), p. 167 [Pergamon Press]
- 5) 勝山隆善: 溶融亜鉛メッキ (1968), p. 107 [理工図書]
- 6) W. RÄDEKER, A. HANKEL, and W. FRIEHE: Proc. of 8th International Hot Dip Galvanizing Conference, London, 1967, London (1969), p. 59 [Industrial Newspapers Ltd.]
- 7) D. C. PEARCE: Semin Galvanizing Silicon Containing Steel (1975), p. 32
- 8) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 136
- 9) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 同上, 44 (1980), p. 1012
- 10) H. H. STADELMAIER and L. J. HÜTTER: Acta Met., 2 (1959), p. 415
- 11) M. GHONIEM and K. LÖHBERG: Metall, 26 (1972), p. 1026
- 12) 例え D. HORSTMANN and F. K. PETERS: Proc. of 9th International Hot Dip Galvanizing Conference, Düsseldorf, 1970, London (1971), p. 75 [Industrial Newspapers Ltd.]
- 13) J. MACKOWIAK and N. R. SHORT: International Metals Rev., 24 (1979), p. 1
- 14) P. J. GELLINGS, G. GIERNAN, D. KOSTER, and J. KUIT: Z. Metallkde., 71 (1980), p. 70
- 15) D. HORSTMANN: Semin Galvanizing Silicon Containing Steel, (1975), p. 86
- 16) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 730
- 17) G. D. S. PRICE and J. A. CHARLES: JISI, 211 (1973), p. 871
- 18) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 2215