

IV. 結 言

以上原料配合割合を変えて溶製した軸受鋼第2種の実験結果を総括するとつぎのような結論を得る。

(1) 海綿鉄を50%以上原料に配合すると、Cu, Mo, Snの微量不純元素がいちじるしく減少する。

(2) 海綿鉄の配合割合が多くなるにつれて、A型介在物とC型介在物(新学振法第3法)の面積率が多くなる傾向を示し、B型介在物量にはあまり差異がない。介在物の総量は海綿鉄の配合割合とともに多くなっている。

(3) いずれの試料の球状炭化物の径の平均値も $0.84\mu \sim 1.04\mu$ の範囲であり、外国軸受鋼の球状炭化物の大きさに比して炭化物が大きいと思われる。

(4) 炭化物のオーステナイト中への固溶に対する挙動はNo.2を除いていずれの試料もあまり変化はない。No.2は0.2%Vが添加されているため、炭化物が固

溶し難くなるものと思われる。

(5) スラスト型軸受鋼寿命試験機による寿命試験結果によると大体3つのグループに分れ、寿命良好なトップ・グループは50%海綿鉄+50%社内屑配合のNo.3と100%海綿鉄配合のNo.6とであり、中間グループは0.2%V添加のNo.2, 50%砂鉄銑+50%海綿鉄配合のNo.4および75%海綿鉄+25%社内屑配合のNo.5とであり、最低のグループに属するものは市販軸受鋼と同じ原料配合割合のNo.1のものであった。

終りに、御指導を賜った河田部長および試験機の設計に協力していただいた機械試験所岡本技官に深甚の謝意を表す所である。(昭和35年9月寄稿)

文 献

- 1) 内山・上野: 鉄と鋼, 46 (1960); 4, 342
- 2) 上野・三橋・中野: 鉄と鋼, 41 (1955), 10, 1102
- 3) ESCHMANN, HASBARGEN & WEIGAND: Die Walzlagerpraxis, (1953)

溶融亜鉛浸漬鍍金の華に関する研究*

美馬源次郎**・梶川 和男***・加藤 直****

Study on the Spangle in the Hot-Dip Galvanized Coating.

Genjiro MIMA, Kazuo KAJIKAWA and Tadashi KATO.

Synopsis:

The investigation dealt with the influence of aluminium, and tin additions on the spangles (flowers of zinc) on galvanized coating which are of commercial importance because of their pleasing and aesthetic appearance. The spangles of the galvanized coating produced by using the electrolytic-grade zinc baths and the electrolytic zinc baths contained with 0.5 w/o or lower aluminium content were formed the grain-shaped spangles with a weak contrast. On the other hand, the spangles of galvanized coating, by using an electrolytic zinc bath with about 0.1 w/o or higher tin concentration, resulted in the larger and regular spangles with a feathering aesthetic appearance.

It was possible to find a satisfactory explanation for such influence of nucleation of spangles as function of coating time gives a similar shape to the formal frequency of nucleous formation as a function of supercooling. The macro- and microscopic growth of spangles were found to have the linear rate.

I. 緒 言

亜鉛びき薄鉄板の表面にできる美しいスパンゲル, すなわち亜鉛の華の形態, 大きさ, および光沢などの違いは鍍金鉄板の諸性質には影響をおよぼさないが, しかしそれらの良否は鍍金薄鉄板の商品価値, すなわち商品の等級を左右する決定的因子である。ゆえに華の状態を自

由に変えられるような科学的基礎を確立することは, 溶

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表

** 大阪大学工学部 工博

*** 山陽特殊製鋼株式会社

**** 住友金属工業株式会社中央技術研究所

* この研究は梶川, 加藤が大阪大学工学部卒業に際して行つた研究をまとめたものである。

融亜鉛浸漬鍍金においては非常に大切なことである。また、この研究は、金属表面（表面に生成する中間相も含む）に拡がった熔融金属膜の凝固の問題としても興味がある。熔融亜鉛鍍金の華に関する研究は少なく、とりわけ華の生成に関する研究はまったく見当らない。ただ平滑なガラス板上における水蒸気の氷結と同じであるとの推理が行なわれている程度である。ここにおいて著者らは熔融亜鉛浸漬鍍金の華の生成過程を明かにする目的で薄鉄板上の薄膜状熔融亜鉛の凝固経過を肉眼的および顕微鏡的に研究した。

II. 実験方法

本研究で行なつた華の生成過程に対する肉眼的測定には Fig. 1(a) に示す形状の試験片を用いた。試験片は室温の 10% 塩酸水溶液に 45 分浸漬して酸洗したのち、水洗して速かに乾燥し鍍金試験に供した。亜鉛の鍍金実験は上記試験片をガイド・ルールにて（塩化アンモン+塩化亜鉛）フラ

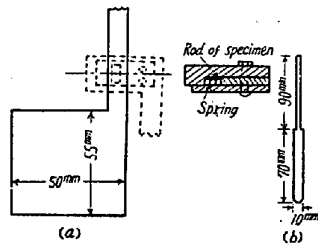


Fig. 1. Specimen for micro- and macroscopic observation.

ックス被覆層を通して、450°C に加熱した深さ約 150 mm、横断面約 (100×50) mm² の熔融亜鉛槽に挿入し、所定時間浸漬したのち、窒素雰囲気中に引上げる順序で行なつた。また亜鉛の華の生成経過の観測は窒素雰囲気中に引上げた試験片表面を 64コマ/秒の速さで 16 mm フィルムに撮影したのちこれを解析する方法で行なつた。この場合に用いた亜鉛槽は亜鉛中に鉄の溶解することを防ぐ目的でランダム粉末と生ガオリン混合物にて厚さ約 12 mm に内張りした。つぎに顕微鏡的観測はガイドルールによつて Fig. 1(b) に示す形状の試験片を恒温熔融亜鉛槽に挿入し所定時間浸漬したのち、恒温窒素雰囲気中に引出し、その表面に付着せる熔融亜鉛膜の凝固過程を 64コマ/秒の速さで、顕微鏡写真として 16 mm フィルムに撮影することによつて行なつた。この場合の試験片も肉眼的観測の場合と同様に鍍金前に酸洗、水洗および乾燥工程をと

おした。試験片、顕微鏡、光源、および撮影機などの配置説明図を示すと Fig. 2 のようである。内部炉 F₁ はアルミナ製のタンマン管に入れた熔融亜鉛を恒温に保持し、矩

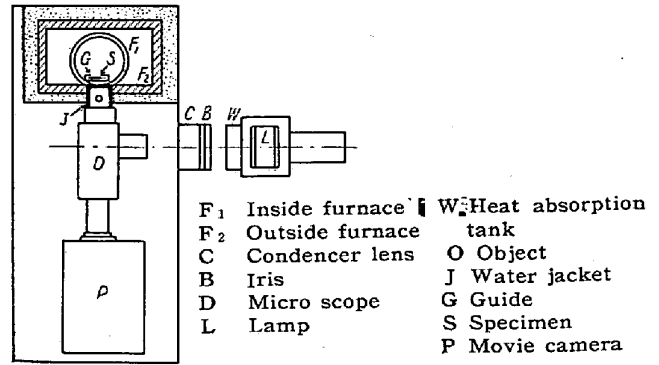


Fig. 2. Experimental apparatus.

形の外部炉 F₂ は亜鉛槽から引上げた試験片を保持する個所の窒素雰囲気中を恒温にするための加熱炉である。鍍金実験は純亜鉛、亜鉛-アルミニウム系、および亜鉛-スズ系の亜鉛槽について行ない、その素材金属としては純度 99.99% のアルミニウムおよびスズを用いた。また、亜鉛槽および試験片引上げ個所の温度はいろいろ変化して実験した。試験片に熱電対を接触すると試験片の温度分布を変化し、その個所より華を生成するために、残念ながら試験片温度の測定は断念した。

III. 実験結果

(1) 肉眼的観測結果

i) 華の形態 高純亜鉛の鍍金では、各華（粒内）の光沢が一様でかつコントラストが非常に弱い粒状形態の華が出現した。いかえるとこの場合の亜鉛の華の概観は弱く面腐食させた単相金属の顕微鏡組織と同一である。アルミニウムをそれぞれ 0.05, 0.1, 0.2 および 0.5 w/o (重量百分率を表わす) 含む亜鉛を鍍金した場合の亜鉛の華の概観は上記純亜鉛の華とほとんど変化はなく、コントラストの弱い粒状形態の華となり、かつ各粒内の光沢はほとんど一様である。つぎにその一例を示すと Fig. 3 のようである。スズを含む亜鉛で鍍金した華は、純亜鉛および 0.5w/o 以下のアルミニウムを含む亜鉛の華に比べるとその傾向がまったく異なる。すなわち 0.1w/o のスズを含む亜鉛の華の概観は Fig. 4 に示すように、粒状形態の華の外に羽毛状形態の華が少し

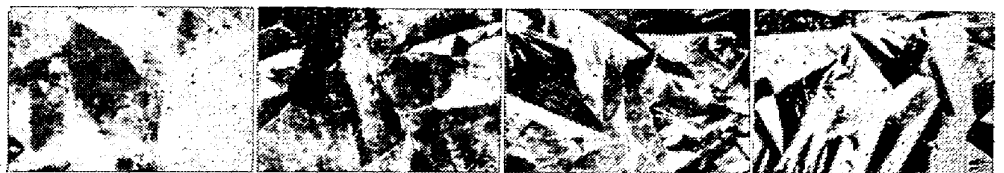


Fig. 3. 0.5w/o Al-Zn Fig. 4. 0.1w/o Sn-Zn Fig. 5. 0.3w/o Sn-Zn Fig. 6. 0.5w/o Sn-Zn

現れ、かつ一部の粒状形態の華の周囲は粒状形態の華に対していちじるしくコントラストの強い細い部分でくまどられている。つぎに亜鉛が含むスズ量が増加すると、粒状形態の華の占める面積はしだいに減少し、逆に羽毛状の華の占める面積がしだいに増加する。亜鉛の含むスズ量が 0.3w/o に達すると、本実験の条件では、Fig. 5 に示すように粒状形態の華はほとんど消失し、羽毛状形態の華のみになる。Fig. 6 は 0.5w/o のスズを添加した亜鉛にて鍍金した華の一例を示す。つぎに鍍金した亜鉛の華の生成経過、すなわち鍍金した溶融亜鉛膜の凝固経過の一例を示すと Fig. 7 の系列のようである。

ii) 華の核生成とその成長 亜鉛の華の核生成、すなわち溶融亜鉛薄膜の凝固時の核生成に関する測定結果の一例を示すと、Fig. 8 のようである。Fig. 8 の曲線は 450°C の亜鉛槽に 10 秒間浸漬し、約 100°C の窒素気流中に引きあげた試験片における核生成頻度曲線である。この曲線の概形は核生成頻度曲線の一般形状と非常によく一致している。ただし、この場合にはすでに説明したように、試験片に熱電対を接触すればその個所の冷却を早め、そこから結晶の生成をきたすため試験片温度の測定は中止した。つぎに同一試験片中央部の華について、樹幹方向の成長経過を示すと Fig. 9 のようである。

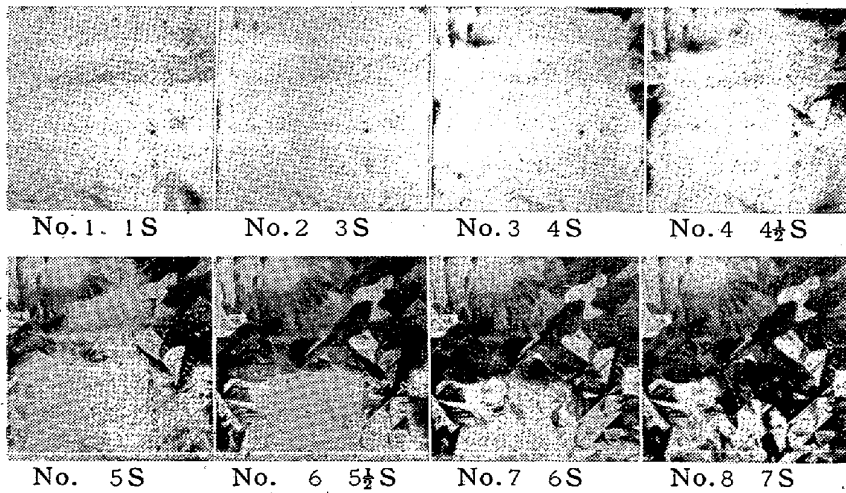


Fig. 7. Photographs showing the nucleation and growth of spangles. $\times 1 (2/3)$

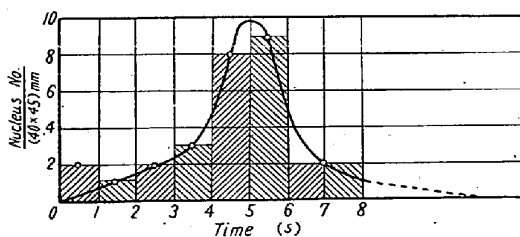


Fig. 8. Number of nucleation as a function of time.

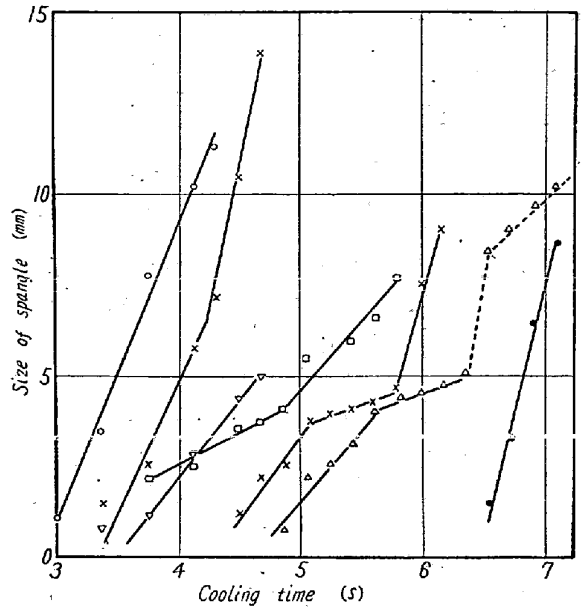


Fig. 9. Size of several spangles as a function of time (Using a Zn alloy that contains 1 w/o Sn)

る。この結果予測されるように、それらの曲線はいずれも直線型となる。またこれらの曲線は概して平行している。また純亜鉛の結晶成長経過におよぼすアルミニウムの影響は <0.5w/o Al 程度では明瞭に認められなかつた。その結果の一例を示すと Fig. 10 のようである。

(2) 顕微鏡的観測結果

i 亜鉛の華成長の顕微鏡写真 亜鉛の華の成長時における表面顕微鏡組織の時間的経過の代表として、温度が 450°C なる純亜鉛槽、およびアルミニウムを 1.5w/o 含んでいる亜鉛槽から温度が 300°C なる窒素雰囲気中に引上げた場合の結果を連続写真として示すと、それぞれ Fig. 11 および Fig. 12 のようである。ただしこれらの実験では、試験片はいずれも 440°C の鍍金槽にそれぞれ 90 秒浸漬したのちに引上げた。Fig. 11 に示す純亜鉛鍍金の試験片では、2 双結晶が概して同一方向に成長する場合の結果を示したものである。また、Fig. 12 の結果は向い合つて成長する 2 個の結晶およびそれらの結晶間の一方側を埋めるように成長する他の 1 個の結晶の計 3 個が中心に向つて成長する経過を 1.5w/o のアルミニウムを含む亜鉛について示したものである。つぎに Fig. 11 および Fig. 12 に示したような結晶成長を時間の関数として示すと Fig. 13 の曲線のようにになる。なお図中の温度

片では、2 双結晶が概して同一方向に成長する場合の結果を示したものである。また、Fig. 12 の結果は向い合つて成長する 2 個の結晶およびそれらの結晶間の一方側を埋めるように成長する他の 1 個の結晶の計 3 個が中心に向つて成長する経過を 1.5w/o のアルミニウムを含む亜鉛について示したものである。つぎに Fig. 11 および Fig. 12 に示したような結晶成長を時間の関数として示すと Fig. 13 の曲線のようにになる。なお図中の温度

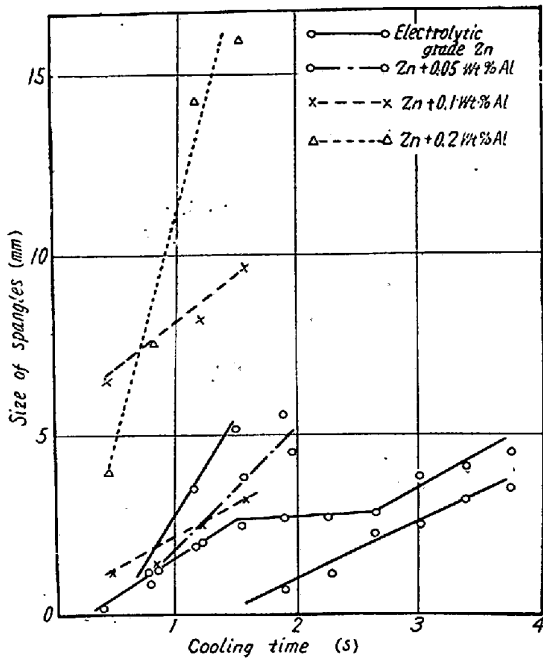


Fig. 10. Influence of Al content depends on the spangle size as a function of time.

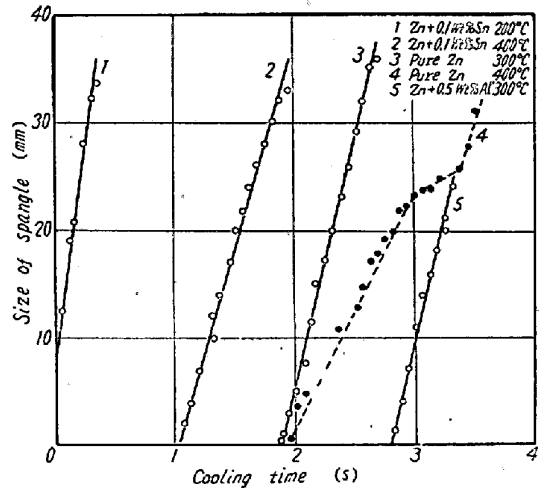
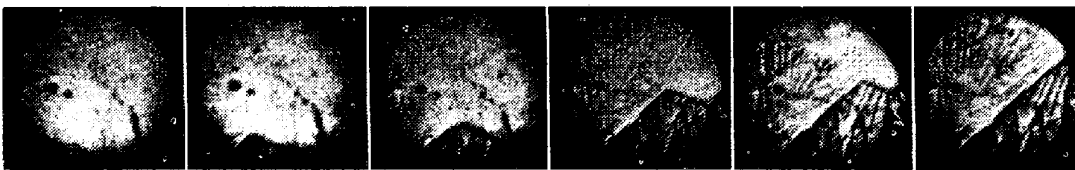


Fig. 13. Microscopic growth as a function of time for five measurements in the solidification of the galvanized zinc film.

14) に示す亜鉛-アルミニウム二元系状態図の資料から外挿法によつて 0.05, 0.1 および 0.5 w/o Al に対して、それぞれ約(418.5~417)°C, (418~415)°C および

(415~400)°C と推定できる。これに対して亜鉛-スズ系ではFig. 15に示すように共晶点(198°C)における亜鉛のスズ固溶量は 0.1 w/o²⁾ なるため、0.1 w/o以上のスズを含む亜鉛の凝固終了温度は198°C(共晶点)となる。また、この系の凝固開始温度は0.1, 0.2, 0.5, および 1.0 w/o Sn で、それぞれ約 419.0, 418.8, 418.0 および 417.0°C と推定できる。以上のことから考えると高純電気亜鉛の鍍金の場合はもちろんのこと、0.5 w/o以下のアルミニウムを含む亜鉛では凝固範囲は比較的狭く、かつ、鍍金凝固相は一相と考えてよい。これに



No. 1 29×0.0625S No. 2 32×0.0625S No. 3 35×0.0625S No. 4 38×0.0625S No. 5 40×0.0625S No. 6 43×0.0625S

Fig. 11. Photomicrographs showing the crystallization of hot-dip coated zinc melt on the sheet iron. ×153 (2/3)



No. 1 15×0.0625S No. 2 17×0.0625S No. 3 19×0.0625S No. 4 21×0.0625S No. 5 23×0.0625S No. 6 32×0.0625S

Fig. 12. Photomicrographs showing the crystallization of hot-dip coated zinc melt on the sheet iron. ×153 (2/3)

は Fig. 2 にて示す炉 F₂ の温度である。

IV. 結果の考察

高純電気亜鉛および 0.5 w/o 以下のアルミニウムを含む亜鉛の鍍金では、いわゆる亜鉛の華の特徴である明瞭な樹枝状の凹凸は認め難く、かつコントラストの弱い多角形粒状の華が出現する。これに対し Sn 0.1 w/o 程度を含む亜鉛の鍍金では、明瞭なコントラストを現し羽毛状の、いわゆる亜鉛の華を出現した。このような実験事実はずぎのように説明すると十分理解することができる。少量のアルミニウムを含む亜鉛の凝固範囲はFig.

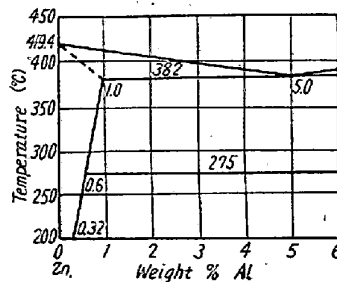


Fig. 14. Equilibrium diagram of the system Zn-Al in the region 0-6 w/o Al.

対して約 0.1 w/o 以上のスズを含む亜鉛の鍍金では、必ず凝固範囲は広くなるため樹枝状晶は粗くなる。かつ各華の凝固の最終段階は、二元共晶にて一度に凝固し、したがって最後に凝固する部分の収縮は大きくなり、樹枝晶のコントラストを一層強くする。この

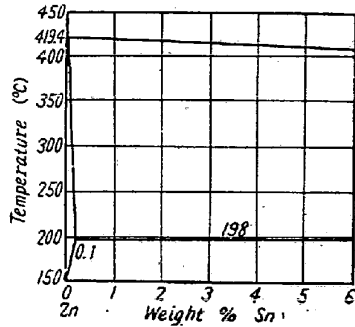


Fig. 15. Equilibrium diagram of the system Zn-Sn in the region 0-6 w/o Sn.

ような理由によつて、純亜鉛および少量のアルミニウムを含む亜鉛の鍍金ではコントラストの弱い多角形粒状の華となり、約 0.1 w/o* 以上のスズを含む亜鉛の鍍金では凹凸の大きい樹枝状結晶となり、したがって、コントラストの強い亜鉛の華を出現することになる。実際の亜鉛の浸漬鍍金では、固溶限が非常に小さい鉄 (約 0.008 w/o)³⁾ および鉛 (約 0.0019 w/o 以下) に飽和するゆえ、スズ、アルミニウムなどを含む多元系不変点における固溶限は上記の場合よりも、さらに減少すると考えられる。

亜鉛の華の核生成は薄鉄板表面に存在する適当な顕微鏡的空洞が効果的に触媒作用をすると考えられるゆえ、浸漬鍍金での華の核生成は当然不均質核生成であらう。本研究で測定した冷却時間の関数とした華の核生成は TAMMANN の概念による過冷却度の関数とした核生成数とよく一致する。すなわち本研究においては、ある程度までは冷却時間の増加は過冷却度を増加することになる。したがって上記両曲線の形状が一致することは十分理解することができる。つぎに華、すなわち亜鉛鍍金における亜鉛結晶の成長の時間的経過は Fig. 10 に示したように概して直線型で TAMMANN の直線型成長概念とまったく一致する。図示した曲線の中で3段階に成長しているのは成長条件が変化したためと考えられる。これは液体亜鉛が薄いため、恐らく鉄板表面の状態およびその結晶個々の凝固条件が敏感に影響したためと考えられる。また、顕微鏡的観測結果においても結晶の成長が直線的に現われたことは、TAMMANN の概念とまったく一致する。なお本実験の範囲内では亜鉛の成長速度におよぼす添加元素量の影響は、ほとんど認められなかった。

もちろん亜鉛の浸漬鍍金では、華の核生成は不均質核生成なるゆえ、華の形態、とくにその大小は素地になる薄鉄板が含む非金属介在物の種類、量、大小および鉄の組織にいちじるしく影響される。

V. 結 言

本研究で得た結果をまとめるとつぎのようになる。

- 1) 高純亜鉛および 0.5 w/o 以下のアルミニウムを含む亜鉛による鍍金で生成する亜鉛の華は、粒状形態となり華のコントラストは非常に弱く、浸漬亜鉛鍍金における、いわゆる華の美麗な特徴を表わさない。
- 2) 約 0.1 w/o 以上のスズを含む亜鉛の鍍金では羽毛状のいわゆる華の形態を表わし、コントラストの弱い華を生成する。
- 3) 1) および 2) の結果について考察し、華におけるかような違いは過冷却が一定の場合には、亜鉛の含む合金元素(不純物元素)の種類と量に関係することを説明した。すなわち、固溶限度の大きい添加元素が 1) の結果を表し、その微小な元素が 2) の結果を表わすことを明かにした。もちろんかかる結果は過冷却度にも関する。なお実際の場合には、鉄、鉛、などの固溶限の微小な元素が不純元素として必ず飽和されるゆえ、亜鉛の浸漬鍍金では多元系不変系変化で凝固を終了し、2) の結果が現われやすくなる。
- 4) 浸漬亜鉛鍍金における華の核生成数を冷却時間の関数とした曲線の概形が過冷却度の関数とした核生成曲線のそれとよく一致することを認め、その理由を説明した。
- 5) 亜鉛の華の成長速度は、肉眼的にも、顕微鏡的にも直線型で、TAMMANN の結晶成長速度の概念とまったく一致する。
- 6) 少量のアルミニウム、およびスズの添加による華の成長速度におよぼす影響は明かにできなかった。

(昭和35年8月寄稿)

文 献

- 1) M. HANSEN: "Constitution of Binary alloys" McGraw-Hill Book Company Inc, New York, 1958, p. 150
- 2) G. TAMMANN und W. CRONE: Z. Anorg. Chem., 187 (1930), 300
- 3) W. M. PEIACE and M. MARSH: "National Metals Handbook" (1933) p. 1425 American Society for Steel Treating, Cleaveland, Ohio, 1933
- 4) J. L. RODDA: Mining and Met., 19 (1938), 367

* 過冷却が大きいときには共晶変化は多少降下し、最大固溶限は亜鉛側に移動するため、0.1 w/o よりも少いスズ量にても羽毛状の華は現われると考えられる。