

(193) 溶融亜鉛中鉄の拡散と溶解度

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

On the Diffusion and Solubility of Fe in Liquid Zn.

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA.

No. 64355  
言 7P2083~2086

I. 緒 言

溶融亜鉛メッキ工業における溶解槽は大平鉄製であり、鉄鋼材料の溶融亜鉛中への溶解速度もしくは拡散速度は重要な問題である。しかるに鉄と溶融亜鉛との合金化反応についての研究はなされているのであるが、溶融亜鉛中での鉄の拡散恒数を測定した報告はほとんどみあたらない。そこで筆者等は、通常の方法で溶融亜鉛中での鉄の拡散恒数の測定を試み、その測定の困難な点を明らかにした。また、その結果として Fe-Zn 二元系状態図の Fe の溶解度を検討し、拡散恒数の測定実験結果とあわせてここに報告する。

II. 実 験

1. 無限半空間法による拡散恒数の測定実験

(1) Fe-Zn 溶湯が Zn 溶湯の上の場合

市販黒鉛電極を加工して外径 35mmφ、高さ 25mm の円柱をつくり、上下に貫通する 9mmφ の穴をあけ、この穴に純度 99.997% 以上の亜鉛を溶解鑄造してつめ、その両端面をエメリー紙で研磨、トリクレンで脱脂した後、内径 35mmφ の黒鉛ルツボ中にはめ込み、その上に ZnCl<sub>2</sub> を主剤とする融剤を 5mm 厚さに入れる。このルツボを大型エレマ炉で加熱、亜鉛を溶解して一定温度に保つ。同じ炉中に MgO ルツボで鉄-亜鉛合金を溶解しておき、これを先の黒鉛ルツボ中に静かに注ぎ込みこの時間を基準として 4 hr 同一温度に保持した後、ルツボを炉外で急冷し、凝固した試料から旋盤加工により Fig. 1 に示す各部分から薄片を切出して化学分析に供した。

(2) Fe-Zn 溶湯が Zn 溶湯の下の場合

内径 5mmφ の黒鉛ルツボ中に鉄-亜鉛合金棒（長さ約 1cm）および亜鉛棒（鉄-亜鉛合金棒の 3 倍の長さ）をプレスで圧入し、これを一定温度の大型エレマ炉中で所要時間加熱し溶融状態に保つた後、炉外で急冷した試料を 4 等分して化学分析に供した。すなわち、A. STEFAN および KAWALKI の方法<sup>1)</sup>による拡散恒数の測定を試みた。

(3) 硬度分布の測定実験

MgO ルツボ中に亜鉛を溶解し、550°C に保つ。これに電解鉄板より切出した角注状試料を浸漬し、4hr および 7hr 後に急冷した。この試料をほぼ中央で切断し、研磨後マイクロ・ピッカース硬度計により硬度分布を測定した。

なおこの試料について、合金層の厚さも測定した。

(4) 鉄沈降確認実験

(1) の実験で、既存の Fe-Zn 二元系状態図<sup>2)</sup>の溶解限以下の鉄含有亜鉛溶湯中でも、鉄が沈降するのではないかと思われる結果が得られたので、この点を確認するために次のごとき実験を行なつた。すなわち、MgO ルツボ中で Fe=0.76% の合金をつくり、これを金型に鑄

込んだものから外径 5mmφ、長さ 40mm の棒を旋盤加工でつくり、これを内径 5mmφ の黒鉛ルツボ中に入れて 550°C に 5 hr および 600°C に 5.5 hr 溶融状態で保ち、急冷した後試料を 4 等分して化学分析に供した。

以上の各実験において、亜鉛中の鉄の定量は次の分析法によつた。すなわち、試料を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+3) に溶解後、KMnO<sub>4</sub> (3%) 液を少量滴下して炭素の影響を抑え、高純度アルミニウム線を投入して加熱還元後、ただちに N/50-KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定し Fe 量を求めた。

III. 結果と考察

1. 溶融亜鉛中鉄の拡散恒数の測定

(1) 無限半空間法で Fe-Zn 溶湯が Zn 溶湯の上の場合

各 5mm 間隔で切出した 0.5mm 厚の薄片の分析結果を Fig. 1 に示す。Fe 濃度は、Fe-Zn 側よりも Zn 側が高くなっており、拡散恒数の算出は不可能である。本実験で用いた Fe 濃度範囲は、既存の Fe-Zn 系状態図<sup>2)</sup>によれば明らかに液相範囲であるから、このように逆 S 字状の Fe 濃度分布が得られることは考えられない。しかし、分析結果は明らかに逆 S 字状の Fe 濃度分布を示しており、これは溶解度以上の Fe が沈降したと考えると説明がつく。この点に関しては Fe 沈降の確認実験を行い、Fe の溶解度について考察したので後の項

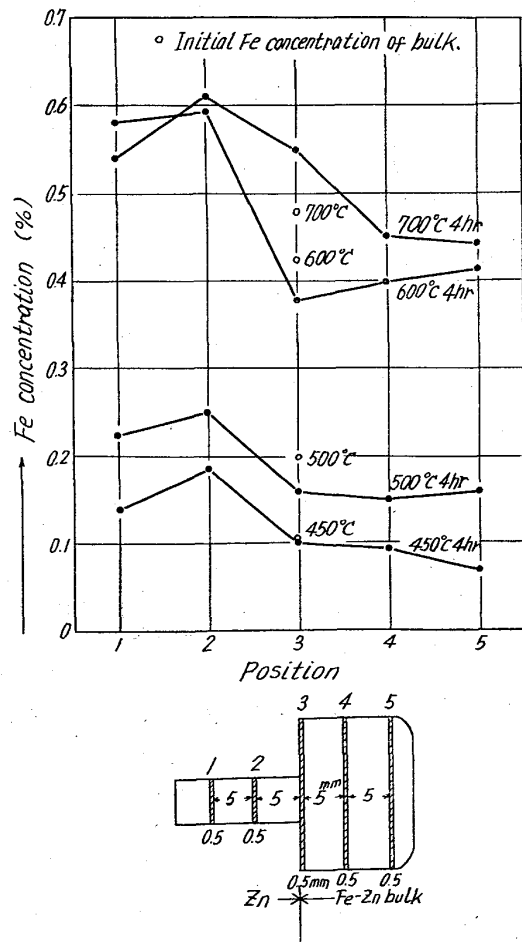


Fig. 1. Sampling position and distribution of Fe.

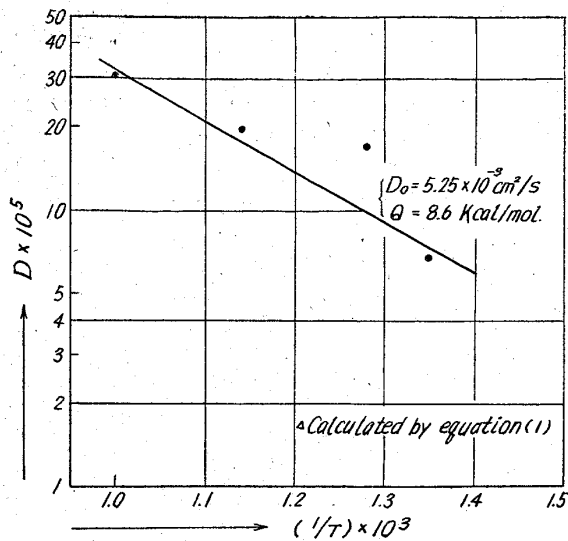


Fig. 2. Relation between diffusion constant and temperature.

で述べる。

(2) 無限半空間法で Fe-Zn 湯が Zn 湯の下の場合前項の実験の結果, Fe の溶解度に疑問があり, したがって Fe と Zn の比重の差も考慮した実験を行なわねばならない. 本実験では分析誤差を大とする恐れはあるが, Fe の沈降を考慮して, Fe 濃度の低い Fe-Zn 合金を用いて, わずかに比重の大きい Fe-Zn 合金を下にして実験を行なった. 分析結果および STEFAN & KARWALKI の表<sup>1)</sup>を用いて算出した溶融亜鉛中での拡散恒数を Table 1 に示す.

また, この拡散恒数が  $D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$  なる式に適合するとして  $1/T$  との関係を示したのが Fig. 2 である. 実験に困難な点もあるのでバラツキはあるが, 今,  $510^\circ\text{C} \sim 530^\circ\text{C}$  附近での Fe 溶融亜鉛による侵食量が異常に大きいという報告<sup>2)</sup>などを考慮して,  $510^\circ\text{C}$  の測定点を除いた他の 3 点を結ぶ直線を引けば, この直線は  $\log D = -2.28 - 1.87 \times 10^3 \cdot 1/T$  で表わされ, これから  $D_0 = 5.25 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $Q = 8.6 \text{kcal/mol}$  が得られる. この値は養輪等が試算した値 ( $9.3 \text{kcal/mol}$ )<sup>4)</sup>とよく一致した.

(3) 硬度分布測定結果から拡散恒数の試算

一般に液相での拡散が律速である固体の溶解速度は先に報告<sup>5)</sup>しているごとく次式で表わされる.

$$V = D \cdot (n_s - n) / (\delta \cdot \rho)$$

上式を拡散恒数を算出する形に変形すれば

$$D = (V \cdot \delta \cdot \rho) / (n_s - n) \dots\dots\dots (1)$$

V: 溶解速度 (cm/sec)

D: 拡散恒数 (cm<sup>2</sup>/sec)

n<sub>s</sub>: 飽和濃度 (g/cm<sup>3</sup>)

n: 溶液主部における濃度 (g/cm<sup>3</sup>)

ρ: 試料密度 (g/cm<sup>3</sup>)

δ: 拡散境界膜厚さ (cm)

したがって上式から, 諸数値を代入することにより拡散恒数を算出することができる.

硬度分布および合金層の厚さの測定結果を Fig. 3 に

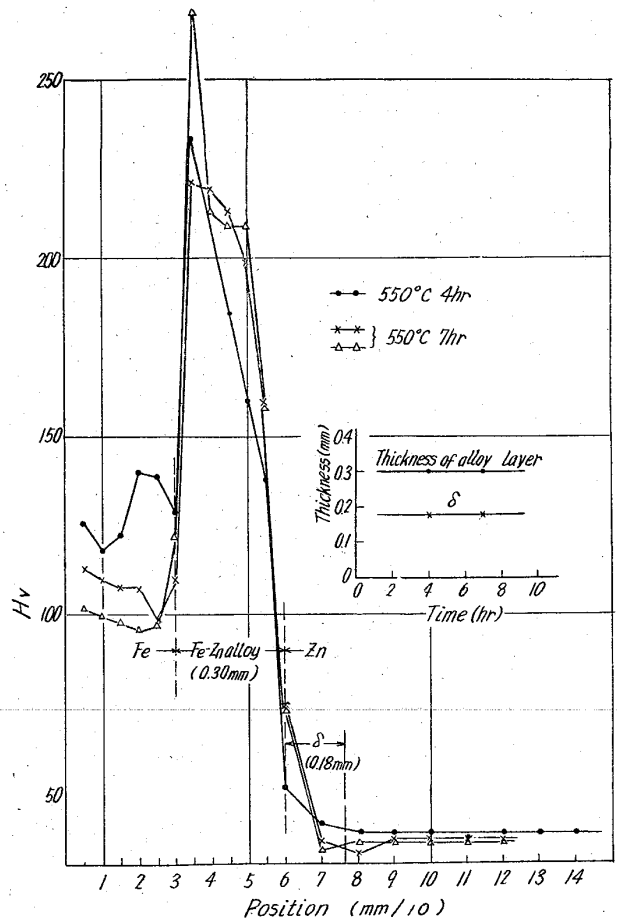


Fig. 3. The results of hardness test.

Table 1. Diffusion constant of Fe in molten Zn.

No.	1	2	3	4
Temp. Time (hr)	470°C 2 hr	510°C 2 hr	605°C 1.5 hr	715°C 1 hr
Fe(°C), init. (%)	0.246	0.186	0.202	0.181
Fe(%) A <sub>1</sub> , B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , B <sub>3</sub>	0.148, 0.062, 0.020, 0.006	0.076, 0.061, 0.031, 0.013	0.096, 0.066, 0.028, 0.012	0.087, 0.057, 0.025, 0.008
(Fe/Fe init.) × 10000	6016, 2529, 804, 236	4097, 3294, 1666, 699	4752, 3267, 1386, 594	4814, 3127, 1364, 477
h/2√Dt	0.68	0.44	0.48	0.48
D × 10 <sup>5</sup>	6.78	17.2	19.7	30.1

Table 2.  $D$  calculated by equation (1).

$N_s$ (wt%)	$D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$n_s$ measured by
1.75	$3.43 \times 10^{-6}$	M. Hansen <sup>2)</sup>
0.58	$1.03 \times 10^{-5}$	C. J. Smithels <sup>2)</sup>
0.35	$1.71 \times 10^{-5}$	M. Kato, et al.

示す。合金層の厚さは 4 hr と 7 hr でほとんど差異がない。また、合金層と Zn 側の間で硬度が大きく変化する点がみられ、この間の距離は時間の経過に対して変化していないことから、今この距離を拡散境界膜厚さ  $\delta$  ( $= 1.8 \times 10^{-2} \text{cm}$ ) と考え、小坂等の測定値  $V = 2.93 \times 10^{-6} \text{cm/sec}$ ,  $\rho = 7.8 \text{g/cm}^3$  を用い、 $n_s$  として Table 2 中に示す各値を与えて(1)式による計算を行なえば 550 °C において Table 2 のごとき  $D$  が得られる。ただし、 $n = 0$  と近似。

上表のごとく  $D$  の値は  $n_s$  で異なり、計算結果は、 $n_s$  を後述する溶解度の 550 °C での値を代入した場合が 2.1.2 で求めた拡散恒数の値に最も近い。

2. 溶融亜鉛中への鉄の溶解度

(1) Fe 沈降確認実験

既存の Fe-Zn 系状態図<sup>2)</sup>で液相範囲にある  $\text{Fe} = 0.76\%$  の Fe-Zn 合金を用いて Fe の沈降確認を行つた結果を Fig. 4 に示す。この図は明らかに Fe が沈降したと思

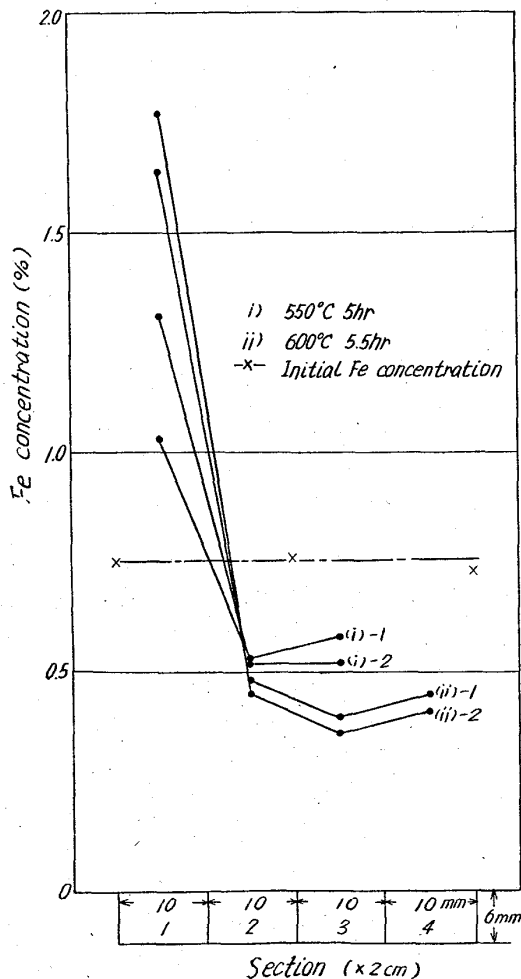


Fig. 4. Distribution of Fe.

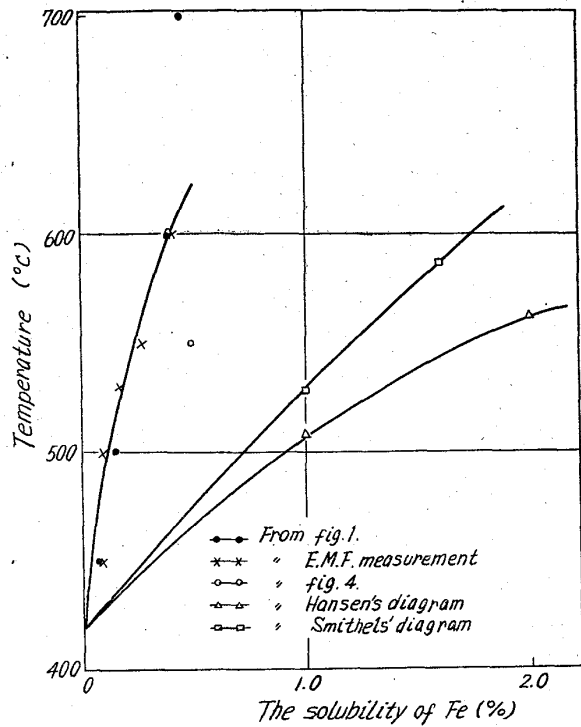


Fig. 5. The solubility of Fe into liquid Zn.

われる Fe の分布を示している。したがって同温度における溶解度以上の Fe が比重の差により沈降し、2.3.4 などの部位における Fe 濃度が同温度における Fe の溶解度と考えられる。2.1.1 の実験結果とあわせて次に Fe の溶解度を求めた。

(2) 溶融亜鉛中への鉄の溶解度

(1)の実験で部位 4 の Fe 濃度を Fe の溶解度として描いたのが Fig. 5 である。図中には HANSEN<sup>2)</sup>, SMITHEL'S<sup>2)</sup>, 沈降確認実験および Fe-Zn 中に Fe および C 電極を入れて見かけの溶解平衡を E. M. F. の測定から行なつた結果<sup>6)</sup>を併記した。筆者等の得た結果は、HANSEN や SMITHEL'S らに比べてはるかに低い Fe の溶解度を示している。

IV. 結 言

1) STEFAN & KAWALKI の方法により、溶融亜鉛中鉄の拡散恒数を 470~715 °C の範囲で求め  $D_0 = 5.25 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $Q = 8.6 \text{kcal/mol}$  を得た。

2) 硬度分布の測定結果からも拡散恒数の算出を試みたが、この場合溶融亜鉛中への鉄の溶解度のとり方で  $D$  の値が異なる。筆者らの求めた溶解度を代入して求めた  $D$  が STEFAN & KAWALKI の方法で求めた値に最も近かつた。

3) 既存の Fe-Zn 二元系状態図で明らかに液相にある Fe-Zn 合金を溶融状態に保持したところ、Fe が沈降したと思われる Fe 濃度分布を示した。このことから溶融亜鉛中への鉄の溶解度を求めたところ、既存の状態図よりはるかに低い Fe の溶解度を示す結果が得られた。

文 献

1) W. Jost: "Diffusion", (1952), p. 63~66

- 2) C. J. SMITHELS: "Metals Reference Book" London, (1949), p. 332  
M. HANSEN: "Der Aufbau der Zweistoff Legierungen", Berlin, (1936), p. 761
- 3) E. SCHEIL, M. WURST: Z. Metallk, 29 (1937), p. 224
- 4) 袁輪晋, 小坂岑雄: 鉄鋼協会北海道支部講演発表 昭. 38. 11. 9
- 5) 小坂岑雄, 北田雅穂, 加藤誠, 袁輪晋: 名工試報告, 13 (1964), p. 135
- 6) 未発表

669.146.9-415; 669.687.1539.232  
1548.526

(194) 電気メッキブリキの合金層におよぼす固体拡散の影響

東洋鋼板, 下松工場 No. 64356  
工博 大山太郎・○松坂菊生・近藤嘉一

Effects of Solid Diffusion on the Fe-Sn Alloy Layer of Electrolytic Tin-Plate.

Dr. Tarō OYAMA, Kikuo MATSUSAKA and Kaichi KONDO.

I. 結 言

著者らはさきに、電気メッキブリキの Fe-Sn 合金生成過程において、錫の融点以下であらかじめ加熱して形成せしめた固体拡散層が、リフロー時に生成される Fe-Sn 合金の量、結晶粒の形態などに影響をおよぼすことを報告した<sup>1)</sup>。

本報においては、リフロー時の合金生成反応におよぼす固体拡散層の影響について若干検討した結果を報告する。

II. 実 験 方 法

試料原板は、冷間圧延後焼鈍された板厚 0.25mm の軟鋼板を用いた。その化学成分を Table 1 に示す。

原板はアルカリ水溶液中で電解脱脂後、硫酸水溶液中で酸洗し、フェノールスルホン酸電解液から、メッキ量が 1.12mg/cm<sup>2</sup> になるように Sn を析出させた。

Fe-Sn 合金はパーム油浴中で一定時間 試料を加熱して生成させた。このときのパーム油浴の温度は±0.5°C 以内の変動に保った。

固体拡散層の生成は 210°C のパーム油浴中で 5~60 sec 加熱により、また Sn の熔融は 240°C~300°C で 10sec~120sec で行ない、パーム油浴から引き上げた試片は直ちに水中に投げ冷却した。

Fe-Sn 合金量は定電流電解法により算出した。

合金組織は電子顕微鏡写真により観察した。試料は一段レプリカ法<sup>2)</sup> および合金層を剝離して作製した。

III. 結果および考察

1) 合金量

Table 1. Chemical composition of specimen (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.03	0.01	0.28	0.02	0.02	0.08	0.01	0.01

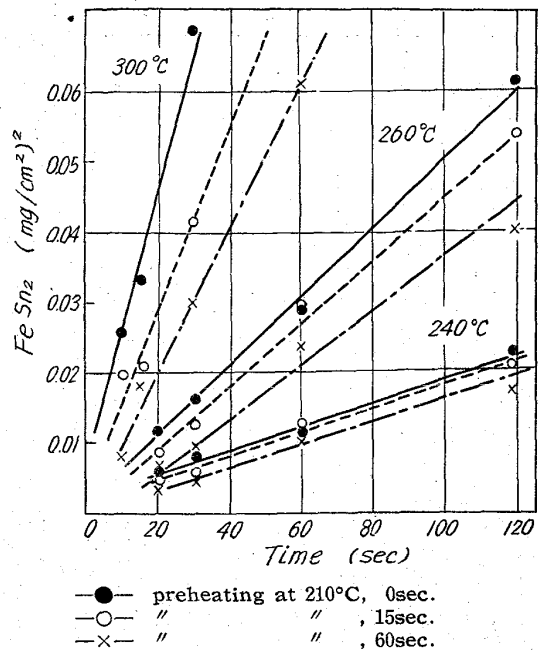


Fig. 1. Rate of growth of FeSn<sub>2</sub> Alloy.

Fig. 1 は Fe-Sn 合金の成長速度を示すものである。合金量の二乗とリフロー時間をプロットすると近似的に直線が得られる。

図中の実線は固体拡散を行なわない場合の成長速度を示し、鎖線および破線は Sn の融点以下における加熱時間をそれぞれ変えた固体拡散後の関係を示した。固体拡散後にリフローを行なつても直線関係は成り立っている。

このように合金生成量がほぼ抛物線的に増加することは、FRANKENTHAL<sup>3)</sup> らの結果とも一致し、合金生成反応は拡散機構によつて進行するものと解される。

鎖線および破線の場合は実線に比してリフロー時の初期段階で合金生成反応におくれを生じるが、これは固体拡散による緻密な合金層のためであろうと考えられる。

固体拡散量とリフロー後の合金量の関係を Fig. 2 に示した。固体拡散層が増加するにしたがい、リフロー後の合金量はほぼ直線的に減少する。リフロー温度 240°C では直線の傾斜は小さく、固体拡散の影響も小さいが、高温度になるにしたがい、その影響は顕著となり非常にわずかの固体拡散層によつても合金成長反応に影響をおよぼすようになる。

2) 合金結晶の形状と有孔性

合金の結晶粒の大きさ、形態はリフロー時間、温度、固体拡散層などに依存する。

Photo. 1 a, b, c は高温度でリフローするほど粗大な結晶が成長しやすく、またリフロー時間が長くなるほど結晶は粗大化することを示した。リフロー前に固体拡散層が存在すると、結晶核は全面均一に多数発生しリフロー時に合体成長するものと解される。その時の結晶の形状を Photo. 1 d. に示した。

合金層と耐食性を関係づける試験法として ATC 値の測定がある<sup>4)</sup>。これは合金層中の露出している地鉄の割合を示す尺度になると考えられる。したがつて、あらい合金層でも厚ければ露出鉄面は減少し、ATC 値は低下