

## 論文

UDC 621.793.5 : 669.586.5

## 薄鋼板の溶融亜鉛メッキにおける反応機構\*

山口 洋\*\*・久松 敬弘\*\*\*

## Reaction Mechanism of the Sheet Galvanizing

Hiroshi YAMAGUCHI and Yoshihiro HISAMATSU

## Synopsis:

The relation between the changes of the alloy layer structures and diffusion paths, for galvanized steel sheets, has been investigated and kinetics of the alloy layer growth and iron dissolution are discussed.

Any type of the alloy layer structures corresponds to one of the diffusion paths on the Fe-Zn-Al ternary phase diagram. The growth of the inhibited alloy layer follows the reciprocal logarithmic law. The outburst structure, where the  $\delta$  layer is destroyed and penetrated by liquid zinc, grows linearly with time. The growth of the alloy layer containing the thick compact  $\delta$  layer follows the parabolic law. The inhibited alloy layer transforms to the outburst structure by an autocatalytic reaction. When immersion time is short, the alloy layer is considered to be in a metastable state and the solubility of iron at the solid-liquid interface presumably rises above the equilibrium solubility. Therefore, the rate of iron dissolution increases and iron can dissolve in the iron saturated bath. When the alloy layer contains the outburst structure, the  $\delta$  particles spall off into the bath, which constitutes the mechanism of iron transfer to the bath. Except for the above cases, iron dissolves in proportion to the concentration difference between the equilibrium solubility and iron in the bath.

## 1. 緒言

## 2. 試料と実験方法

著者は薄板の連続溶融亜鉛めつきにともなう反応に関して研究し<sup>1)~3)</sup>, 溶融亜鉛めつきに用いる調合亜鉛(Al, Pbなどの合金成分をあらかじめ調整してある亜鉛地金)が持つべき最適のAl濃度について検討してきた<sup>4)6)</sup>。しかし、これらの研究は調合亜鉛の最適成分の決定を主眼としたため、反応量の定量的な測定およびこれらの実験式の導出に主眼がおかれ、反応機構についての十分な考察は行なわれていない。本報は薄板とめつき浴との間の反応に関する研究を行なった第1報<sup>1)</sup>, 第2報<sup>2)</sup>の考察を補なうものであり、したがって実験値はすべてこれらのものを用いた新たな実験結果はほとんど用いていない。そしてこの論文によつて、合金層が条件によつて種々変りながら成長していくが、これはどのような機構によつているかを明らかにすること、およびFeが飽和しためつき浴にもFeは溶出するが、この現象は普通の溶解反応から類推することはできないので、この溶出機構がどのような機構によつているのかを明らかにすることを目的とした。

用いた試料は、Znは電気亜鉛、Feは実用との関連から市販鋼板SPC-1材の焼なまし磨き板(C 0.04%, Mn 0.28%, S 0.023%, P 0.014%), Alは普通純度アルミニウム地金を用いた。めつき浴はZnを溶解後0.22%の電気鉛を添加し、その後所定量のAlを溶解することにより調整した。めつき浴中のAl濃度は0.00~0.30%の間の9種の組成について実験を行なった。ただし、めつき浴中のAl濃度が0.00%という表示は、電気亜鉛ベースのめつき浴にAlを添加していない浴という意味である。浴温度は $465 \pm 5^\circ\text{C}$ にセットした。めつきする鋼板は $50 \times 30 \times 0.3$  mmの大きさとした。めつき前の前処理は乾式フラック法に準拠して行なった。めつき浸漬時間としては10~3600 secの9種について行い、めつき処理中の鋼板はすべて静止状態においた。

めつき後の鋼板はインヒビターを添加した10% HCl溶液中に浸漬してめつき皮膜を除去した。めつき前の鋼板の重量とめつき後の鋼板の重量との差(めつき処理中に合金層を形成するために消費された鉄分とZn浴中に

\* 昭和51年6月23日受付 (Received June 23, 1976)

\*\* 三井金属鉱業(株) (Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd.) (2-1253 Ogawa Kodaira 187)

\*\*\* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

溶出した鉄分との和からなる)とめつき皮膜を溶解せしめた HCl 水溶液中の Fe 定量値 (合金層中の Fe 量に相当する)との差から, 鋼板から Zn めつき浴中に溶出した Fe 量を求めた. 合金層部の断面組織観察は, 所定の時間めつき浴中に浸漬した鋼板を浴から引き出した後直ちに水冷しためつき板サンプルについて行なつた.

### 3. 合金層形成反応

#### 3.1 合金層の相変化と diffusion path との関係

著者はさきに溶融亜鉛めつきにおいて浴中の Al 濃度と浸漬時間とによつて合金層が種々変化することを述べた<sup>1)</sup>. しかし, これはこの問題を取り扱つた従来の文献<sup>6)~8)</sup>と同様相変化機構に関する理解が不足していたため, 現象論を脱するものではなかつた. しかし最近 UREDNICEK と KIRKALDY<sup>9)</sup>は Zn-Al-Fe 三元合金状態図を用いて, 合金層の相変化のうち数例を diffusion path との関係を考察してはじめて明確に説明した. 著者はこの説明法に注目して検討した結果, UREDNICEK らによる diffusion path の考えを拡張することによつて様々に変化する合金層を系統的にかつ合理的に類型分けすることができ, 後述する種々な考察にも有用なることを

明らかにした.

UREDNIČEK らは, 溶融亜鉛めつきは本来多くの相の間の相互拡散反応であるのですべての界面で常に局所的な平衡が成立するなら, 状態図上で diffusion path を考えることにより diffusion profile を説明することができると考えている. ただし, この場合にはなんらかの金属間化合物相からなる最初の核発生を仮定しなければならない. すなわち UREDNIČEK らは  $Fe_2Al_5$  およびこれにひきつづきただちに核発生する  $FeAl_3$  が最初にできる合金層の核であることを実験から求め, さらにこの合金層を含みこれを通る diffusion path は状態図上であらわすとどうなるかを考えている. またこの相が破れて一部  $\delta$  相に変態する過程は状態図上でどうあらわせるか, そしてどうしてこのような変化が起こるかを4つの例について解説している.

著者も UREDNIČEK らの説明を参照し, また最初の核発生相を UREDNIČEK らにならつて  $Fe_2Al_5$  であるとして, diffusion path を状態図上であらわすことを試みた. なお, Zn-Al-Fe 三元合金状態図に関する研究は RENNAK<sup>10)</sup>によるもの, GÖDECKE ら<sup>11)</sup>によるもの, UREDNIČEK<sup>12)</sup>によるものなどがあるが, 本報では GÖDECKE ら

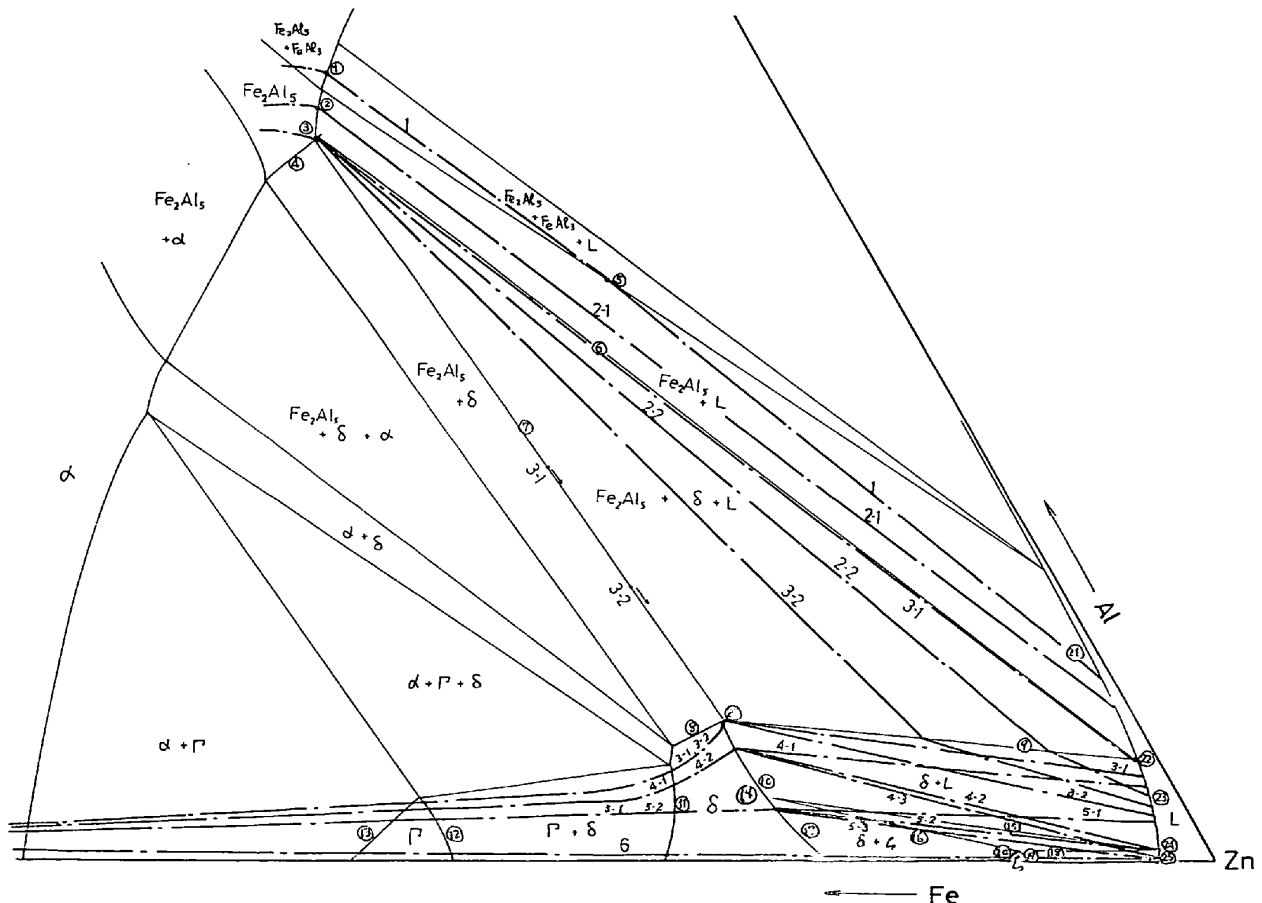


Fig. 1. Schematic isotherm of the iron-zinc-aluminum system with proposed diffusion paths.

Table 1. Diffusion paths on the isotherm.

Number	Diffusion path
1	1—5—21
2-1	2—21
2-2	3—9—23
3-1	3—22
3-2	13—12—11—26—23
	3—9—23
4-1	13—12—11—26—23
	13—12—11—10—23
4-2	13—12—11—10—24
4-3	13—12—11—10—15—18—25
5-1	13—12—11—17—16—15—23
5-2	13—12—11—17—16—24
5-3	13—12—11—17—16—18—25
6	13—12—11—17—20—19—25

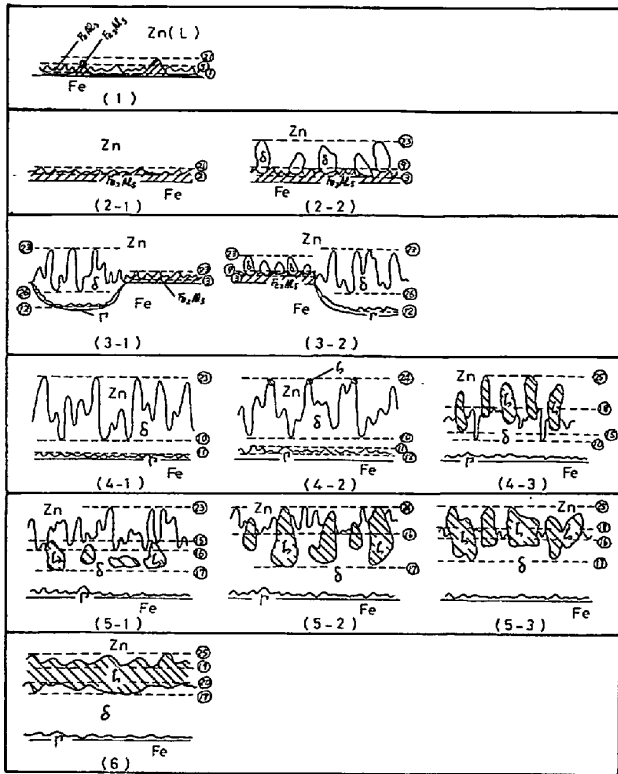


Fig. 2. Estimated alloy layer structures from the diffusion paths. The numbers in parentheses are the pattern numbers of alloy layers.

による状態図を用いた。Fig. 1は著者の考えた12種類のdiffusion path (1~6)でありこれによって著者の観察したすべての種類の合金層の断面組織を説明することができる。ただしFig. 1中の①~⑳は5点を除き相境界線を示す。また残りの5点は③が②④⑥⑦の交点、⑭が⑩⑪⑫⑬の交点、⑳が⑱⑲⑳の交点、㉑が㉒㉓㉔の交点、㉕が㉖㉗㉘㉙の交点、㉚が㉛㉜㉝㉞の交点となっている。Fig. 1は複雑で見にくいのでdiffusion pathを①~㉚の番号によって表示したものがTable 1である。



Photo. 1. Vertical section of the "type 3-1" alloy layer. The transformation from the inhibiting layer to the outburst structure is proceeding. Al content in the bath: 0.15% immersion time: 300sec bath temp: 465°C



Photo. 2. Vertical section of the "type 4-1" alloy layer, where the particles of  $\delta$  spall off into the bath. Al content in the bath: 0.20% immersion time: 3600sec bath temp: 465°C.

Fig. 2は個々のdiffusion pathから推定できる合金層の断面組織を実際に顕微鏡によつて観察した組織に対応させた上で、模型図としたものである。したがつて、Fig. 2中の合金層の型番号はdiffusion pathの番号と一致する。またFig. 2中の①~㉚の各番号はFig. 1に示した状態図上の各点に対応し、これらの点を含むdiffusion path上の任意の点において局所的な天秤の法則が成立する(Fig. 2の各横点線上で成立する)として導いたものがFig. 2である。

具体的な顕微鏡組織写真については、著者のものを含め多数の文献中<sup>6)~8)13~15)</sup>に示されていてFig. 2との対照も容易かと考えるのでここではPhoto. 1およびPhoto. 2を除きあらためて示さない。ただし(1)と(2-1)との区別はUREDNICEKらの検討にしたがつたものであり、合金層の厚みは実際には $1\mu$ 以下と非常に薄く判別もほとんどできない。(3-1)型の例であるPhoto. 1は次節で述べる $Fe_2Al_5$ から $\delta(FeZn_7)$ への自触反応が進行中なものであり、 $Fe_2Al_5$ 領域と $\delta$ 領域とで二つのdiffusion pathをもつものとなっている。Photo. 1中の $Fe_2Al_5$ の領域(ちぎれて $Fe_2Al_5$ 層の上にみえる $\delta$ 粒を

除く)は(2)型の組織例に、また Photo. 1 の一部および Photo. 2 は  $\delta$  層が割れて Zn 融液が浸透した形の ( $\delta + L$ )組織からなる(4)型の組織例 (outburst 組織; Fig. 2 では他の型のものをふくめ便宜上振幅の大きい波の形であらわしている)に相当する。なお著者の考えた(1)~(6)の12種の diffusion path と UREDNICEK らの考えた4種のものとを比較すると、(1)と(4-1)に関するものは同じであり本論文における合金層の型が(2)と(3-1)に関するものは異なる。すなわち UREDNICEK らは(2)型の合金層に対し(3-1)の Al 側の diffusion path を、(3-1)型に対しては(2-2)の diffusion path を提案している。

以上が観察された12種類の合金層の組織と diffusion path との関係であるが、つぎに浴中の Al 濃度を変えた場合についてそれぞれ浸漬時間の変化につれて合金層の型がどのように変化したかを記し、これを diffusion path の変化と対応させて検討する。

#### (1) 0.18%Al の場合 (0.30~0.15%Al の場合も同様)

合金層の変化は型番号で(1)→(2-1)→(3→1)→(4-1) (5-1)と変化する。これを Fig. 1 上で diffusion path として追ってみると、固液相界面の液相組成は②→③→④→⑤と変化する。すなわち合金層の浸漬時間による変化は、UREDNIČEK らのいうように反応の進行にともなう界面の Al 濃度の低下に起因する。とくに界面の Al 濃度が②の点 (UREDNIČEK ら<sup>13)</sup>は EPMA 分析から 0.11% Al としており、著者はドロスに関する研究<sup>9)</sup>から 0.12% Al 付近と考える)まで下ると、 $\delta$ 相の核が発生して合金層が Fe-Al 系から Fe-Zn 系へと変わる自触反応を起こす。界面の Al 濃度の低下の原因については UREDNIČEK ら<sup>9)</sup>は合金層の成長を考えているようだが、著者はむしろ Fe 溶出の影響が強いと考える(界面から溶出した Fe が界面近傍の Al と化合して金属間化合物を形成する)。

一方上記の合金層の変化に対応して、液相に接する固相の組成は①→②→③, ⑥→⑩→⑬と変化する。そしてこの固相組成の変化は界面の Al 濃度の低下にしたがう合金層組成の変化をあらわしており、状態図と矛盾なく対応する。

#### (2) 0.12%Al の場合 (0.15~0.09%Al の場合も同様)

合金層の変化は型番号で(2-2)→(3-2)→(4-2)→(5-1) (5-2)と変化する。このとき固液相界面の Al 濃度は⑨→⑩→⑪→⑫と変化する。0.18%Al の場合に注記したように Fig. 1 上の点⑨の Al 濃度は 0.12~0.11

%であり、一方(2-2)の組織をとるのは観察によれば 0.15~0.09%Al で浸漬時間 10sec 以下の場合である。このことは浴の bulk の Al 濃度が 0.15~0.09%でも固液界面の Al 濃度は ~0.10% あるいはそれ以下 (⑨線上の組成)となつていることを示す。また液相に接する固相の組成は、Fig. 1 から③→③, ⑮→⑩→⑬→⑬となり初期に  $Fe_2Al_5$  の核発生があることを示唆している。

すなわち 0.12%Al 浴の場合には浸漬直後に  $Fe_2Al_5$  相からなる合金層が形成されるが、 $Fe_2Al_5$  相の Al 含量が高いため界面液相の Al が枯渇し、3相共存点⑨を通りこして( $\delta + L$ )の2相域に接するまでに低下していると解釈できる。言い換えれば(2-2), (3-2)の diffusion path は、0.12%Al 程度の浴でも  $Fe_2Al_5$  相の核は形成されるが、このあと固液界面の Al 濃度が 0.12% Al 程度では高く保持できず、 $Fe_2Al_5$  層中に  $\delta$  相の核を形成するにいたることを示していると考えられる。なお(4-2)→(5-1)の過程で固液界面の Al 濃度は、diffusion path の解析によれば⑭→⑮と時間とともに上昇することがわかる。これは(4-2)→(5-1)の過程で  $\delta$  相中の Al 固濃度が減少していること、あるいは  $\delta$  相にvari Al 固濃度の少ない  $\delta$  相が固液界面に晶出するため Al がはき出されたものと理解できる。

#### (3) 0.06%Al の場合 (0.06~0.03%Al の場合も同様)

合金層の変化は型番号で(4-2)→(4-3)→(4-2)→(5-1)→(5-2)→(5-3)となり、 $Fe_2Al_5$  相の核発生はない。このとき固液相界面の液相組成は diffusion path から⑭→⑮→⑯→⑰→⑱と ( $\delta + \zeta + L$ ) 域の L 側頂点⑱ (UREDNIČEK ら<sup>13)</sup>によれば 0.07%Al) の付近で変動している。そして(2)に記した場合と同様に、 $\zeta$  相が晶出すると界面の Al 濃度が高くなる傾向はあるが、全体的傾向は液相より高い Al 濃度を持つ合金層が形成されるため界面の Al 濃度が時間とともに下る傾向がある。一方液相に接する固相の組成は Fig. 1 から⑩→⑩→⑩→⑩→⑩→⑩と動くようであり、 $\delta$  相から  $\delta$  相と  $\zeta$  相との混った組織へと変化することになる。

#### (4) Al を添加しない場合

合金層および diffusion path は(6)型のまま変わらず、特に注目すべき点はない。

### 3.2 合金層成長の速度論

合金層成長反応の反応機構は一般に拡散反応であるとされ、その反応量は時間  $t$  の平方根に比例して増大する<sup>16)</sup>(放物線則)との報告が多い。一方、Fe-Al 系<sup>17)</sup>、Fe-Zn 系<sup>18)</sup>のある温度範囲では界面反応が律速段階とな

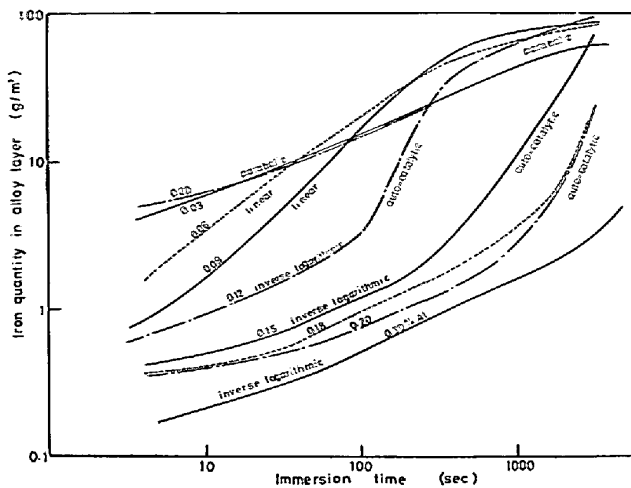


Fig. 3. Relation between iron quantity in alloy layer and immersion time at various Al contents in galvanizing baths.

り、合金層の成長は時間  $t$  に比例して成長する(直線則)とされている。このようなことから著者は以前<sup>1)</sup>合金層の成長を合金層中の Fe 量の時間変化であらわし、放物線則と直線則とによつて合金層の成長を説明することを試みた。しかし時間と合金層中の Fe 量とを両対数グラフ上に表示し、その勾配を大まかに見ると確かに勾配が立つている部分(勾配が 1 に近い)とねている部分(勾配が 0.5 に近い)とに大別できるが、細かくみると Fig. 3 に示したように必ずしも放物線則と直線則とですべてを説明できるわけではない。そこで著者は合金層成長反応の反応機構を放物線則あるいは直線則にとらわれずに検討することにした。

検討にあたって著者は酸化膜形成反応などの不均一反応系において提唱されている種々の反応機構<sup>19)20)</sup>を参照し、つぎの 4 種の速度式にあてはめることによつてこれらの勾配の変化を説明できると考えた。

(1) 逆対数則(保護膜形成反応)

逆対数則は室温付近における Al, Ni, Cu などの酸化反応の場合などにおいて、数  $\times \text{Å}$  という極めて薄い緻密な膜が形成されて、その後反応が小さな一定値以上に進まなくなる場合などに提案されている<sup>19)</sup>。

反応の速度式としては、 $\xi$  を膜厚とすると(1)式が提案されている。

$$1/\xi = A - B \ln t \dots\dots\dots (1)$$

本研究の場合逆対数則で説明できるのは、Fig. 3 中に書き込んでいるように浴中の Al 濃度が 0.09% 以上で浸漬時間が短時間の場合と考えた。すなわち、この範囲の条件で得られた合金層中の Fe 量 ( $\Delta W_2$ ) の値を使用して浸漬時間  $t$  と ( $1/\Delta W_2$ ) とを片対数グラフ上に表わしたものが Fig. 4 であるが、Fig. 3 では短時間側になる

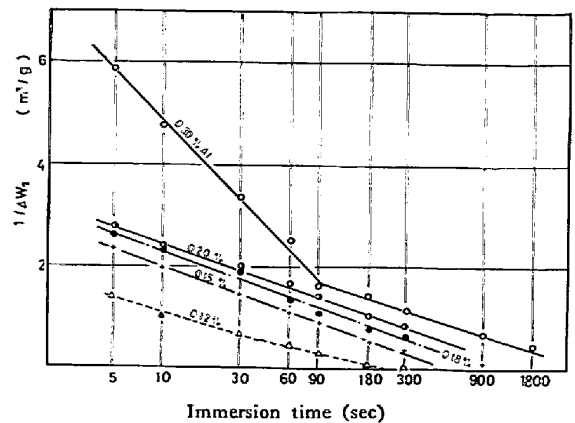


Fig. 4. Relation between reciprocal of iron quantity in alloy layer and logarithm of immersion time at various aluminium contents in galvanizing baths.

につれ勾配が小となる曲線として表わされていた測定値は Fig. 4 では直線上にのつた。なお浴中の Al 濃度が 0.30% の場合には 2 直線となり、短時間側の場合に形成される合金層は他の場合よりさらに合金層形成反応が抑制されていたことがおしはかれる。なお、この速度式で整理できると考えた合金層の種類は、前節 Fig. 2 の型番号で表わすと(1)、(2-1)、(2-2)に相当するものとなつていた。

(2) 放物線則(濃度勾配による拡散反応)

合金層の量が濃度勾配に起因する拡散反応によつて律速され、時間とともに放物線的に増大する現象は一般的である。そして本研究の系では Fig. 3 からわかるように浴中の Al 濃度が 0.00% および 0.03% の場合と、浴中の Al 濃度がこれより高い場合の長時間側があてはまる。またこれらの場合の合金層は(6)および(5)型の組織となつていて、Fe 側に比較的厚い compact  $\delta^*$  の層をもっている。

(3) 直線則(界面反応)

一般に拡散層中にクラックあるいはボイドが多数存在していると拡散過程は助けられるので拡散律速とはならず、界面反応律速となつて直線則に従うようになる。そして本研究の場合は 0.06% と 0.09% Al の短時間側がこの速度式にあてはまり、この場合の合金層は(4)型となつていて  $\delta$  層が割れて Zn 融液が浸透した形をとっている。

(4) S字型時間曲線(自触反応)

多くの解離反応や金属酸化物の低温における還元反応あるいは固体の相変態などでは、反応率と反応時間の関係が S 字型曲線を示す。これは反応が変態した相と変態

\* 顕微鏡視野下で、縦割れの見える  $\delta$  層部は palisade  $\delta$  層、見えない部分は compact  $\delta$  層と呼ばれている<sup>21)</sup>。

前の界面で進行するため、生成相の量の増加にともない急速に反応が進行することから自触反応<sup>19)</sup>と呼ばれる。そしてこのような場合の組織はちょうど Photo. 1 が相当するのであるが、変態した相が1個のまとまったものとして存在するのではなく、小さな領域が分散した形で観察され、変態は1つあるいはそれ以上の相が他の相を食いつぶして成長する形に見えるという<sup>22)</sup>。

このような不均一変態の速度過程は解析的に取り扱うにはあまりにも複雑すぎるので、実験的な解の助けをかりる必要がある。そして金属における各種の変態の恒温的変態速度は、変態率  $y$  に関する実験的に立証された一般式(2)において、 $k$  および  $n$  が定数であるとして導かれた JOHNSON-MEHL の式(式(3))によつて整理されることが多い<sup>22)</sup>。

$$dy/dt = k \cdot t^{n-1} (1-y) \dots\dots\dots (2)$$

$$y = 1 - \exp(-kt^n) \dots\dots\dots (3)$$

著者は本研究における  $Fe_2Al_5$  層をやぶつて  $\delta$  相の outburst 組織があらわれ (Photo. 1), これが界面に拡つていく反応は自触反応ではないかと考えつぎの検討を行なつた。すなわち(2), (3)式の反応変化率に相当する, outburst 組織の全界面積に占める割合を顕微鏡観察によつて各浸漬時間, 浴中の Al 濃度ごとにそれぞれ求めた。結果を Fig. 5 に示す。図に見るように各曲線は S 字型曲線であるとみなせる。またこれらの曲線は, 対数の時間軸にそつて平行移動させるだけで一致させることができるいわゆる “isokinetic” なものとなつてゐることがわかる。

Fig. 5 に示した  $Fe_2Al_5$  から  $\delta$  (あるいは  $\delta+L$ ) への変態が自触反応であり, JOHNSON-MEHL の式に適合すること, また  $n$  が一定な isokinetic な反応であることをさらに明らかにするため, (3)式を変形して(4)式をえた。

$$\log \cdot \log \frac{1}{1-y} = n \log t + \log k - \log 2.3$$

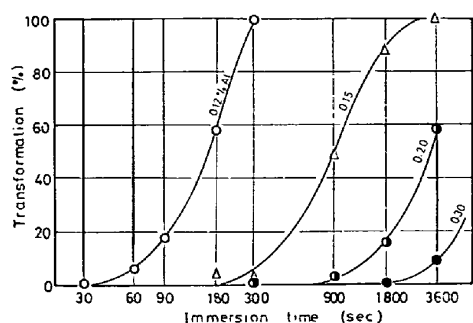


Fig. 5. Reaction curves for the transformation from  $Fe_2Al_5$  to  $\delta$  at various aluminum contents in the baths.

$$\dots\dots\dots (4)$$

(4)式によれば  $\log(1/(1-y))$  と  $t$  とは両対数グラフ上で直線関係があるはずなのでこれを確認した。その結果 Fig. 5 上の各点は上記グラフ上では浴中の Al 濃度ごとに  $x$  軸方向に平行移動できる4本の直線上にのることがわかつた。直線の勾配  $n$  は 2.6 と読みとられたが, この値は一定の速度を持つ連続した核生成と拡散律速による成長によつて変態する場合の理論値  $n = 2.5^{23)}$  に近い値となつてゐる。

#### 4. Fe溶出反応の速度論

著者は以前軟鋼板を Zn めつきした場合のめつき浴中への Fe の溶出量を浴中の Al 濃度と浸漬時間を変えて求めた<sup>1)2)</sup>。しかしこの時点では速度論の展開に必要な Fe 飽和濃度がわからず, また合金層形成反応に関する解釈も不十分であつたため速度論的検討はほとんど不可能であつた。今回はこれらに対するある程度の見通しを得たので, 従来の文献<sup>24)~29)</sup>にならつて溶解反応に関する基礎的な一次式(5)を用いて速度論的解析を行なう。そしてこの際 Fe 飽和なめつき浴にさらに相当量 Fe が溶出する<sup>2)</sup>という事実を説明するため, (5)式の意味する未飽和溶液に固体が溶解する機構以外これにさらに付加すべき機構はないかを考察した。

$$\frac{dn}{dt} = \frac{KS}{V} (n_s - n) \dots\dots\dots (5)$$

ただし,  $K$  は速度定数,  $S$  は界面面積,  $V$  は溶液量,  $n_s$  は飽和濃度,  $n$  は時間  $t$  における溶質濃度。なお考察は Fe 未飽和溶液に対する Fe の溶出量の測定値<sup>1)</sup>が, Fe 飽和液に対するものより精度もよく, 考察も進めやすいので, これを用いることとした。

##### 4.1 溶解反応を前提とした解析

(5)式において  $K, S, n_s$  が  $t$  の函数でなければ(従来の文献はすべてこのような取り扱いを行なつてゐる), (5)式は(6)式となる。ただし  $n_0$  は  $t=0$  における浴中の Fe 濃度。

$$Kt = \frac{V}{S} \ln \left( \frac{n_s - n_0}{n_s - n} \right) \dots\dots\dots (6)$$

(6)式によれば  $\ln((n_s - n_0)/(n_s - n))$  と  $t$  との間には直線関係があるはずである。そこで Fe 溶出量の測定値<sup>1)</sup>から計算によつて Fig. 6 を得た。ただしこの計算の際に用いた  $n_s, n, n_0$  の値はつぎのように算出している。 $n_s$  は Fe 飽和濃度であり, 著者による実験曲線<sup>3)</sup> Fig. 7 から設定した各浴中の Al 濃度ごとに読み取つた。また, Fe溶出量から  $n, n_0$  を求めるには, 同一めつき浴を使用してある程度の枚数のめつきを行なつてゐる

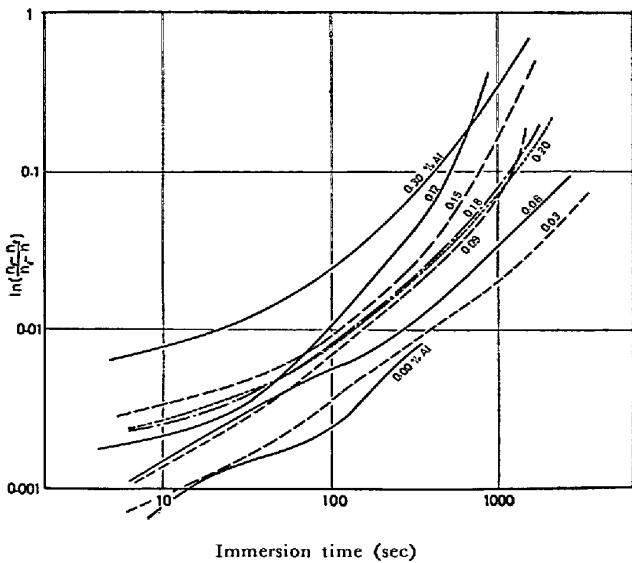


Fig. 6. Relation between  $\ln((n_s - n_0)/(n_s - n))$  and immersion time at various aluminum contents in galvanizing baths.

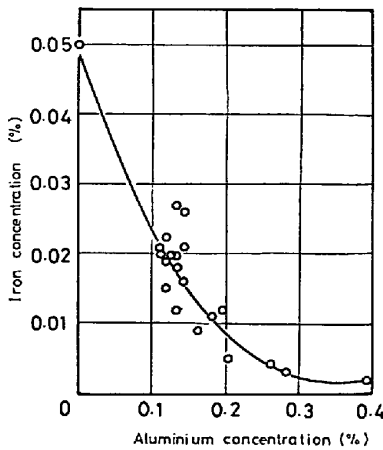


Fig. 7. Results of spectroscopic analyses of the baths in the portion free from dross suspensions<sup>2)</sup>.

ことから次のようにした。すなわち、個々のめつき操作の時点で、それまでに浴中に溶出された Fe 量を Fe 溶出量のデータを累積することによって求め、さらにその回のめつき操作によって溶出した Fe 量をこれに加えた量として求めた。前者をめつき浴重量で割って濃度表示としたものが初期濃度  $n_0$  であり、後者の濃度表示が  $n$  となる。

Fig. 6 の各曲線と (6) 式との関連を考察してみると、もし全時間  $t$  にわたって  $\ln((n_s - n_0)/(n_s - n))$  と  $t$  との間の直線関係が成立すると仮定すれば、 $(S/V)$  は一定となるように実験しているので各曲線は勾配 1 の平行な直線群となるはずである。さらに速度定数  $K$  が浴中の Al 濃度に依存しないのなら各曲線は勾配 1 のある 1 つの直線に一致するはずである。しかるに Fig. 6 から明

らかなように直線関係はある限られた浸漬時間の間でしか成立せず、しかも速度定数  $K$  は浴中の Al 濃度に大きく依存するという結論を導かざるを得ない。一方、速度定数  $K$  の意味をつぎのように考えてみると、 $K$  が浸漬時間や浴中の Al 濃度によって大幅に変化しうるとはあまり考え難い。

すなわち、速度定数  $K$  は、拡散律速であり固体試料を静止状態においた場合、COOPER ら<sup>26)</sup>によれば (7) 式であらわされる。

$$K = 0.505 \cdot (g\Delta\rho/\nu_i x)^{1/4} \cdot D^{3/4} \dots\dots\dots (7)$$

ただし  $\Delta\rho = (\rho_i - \rho_\infty)/\rho_\infty$ ,  $x$  は浸漬板の端から長手方向の距離,  $\nu_i$  は動粘度,  $\rho$  は融液の密度,  $i$  は界面,  $\infty$  はバルクを表わしている。(7) 式の各項のうち動粘度  $\nu_i$  および融液の密度に関する  $\Delta\rho = \rho_i/\rho_\infty - 1$  は動粘度、密度の組成依存性が一般に小さいことから、たかだか零点数%の Al あるいは Fe の組成の差によつて  $K$  に顕著な影響が出るとは考えにくい。また  $D$  に関しては DARKEN の関係式からやはり大きな変化はないと考える。すなわち多成分系における  $i$  成分の部分拡散係数  $D_i$  は

$$D_i = D_i^* (1 + \partial \log \gamma_i / \partial \log n_i) \dots\dots\dots (8)$$

で与えられる<sup>31)</sup>。ただし、 $\gamma_i$  は  $i$  成分の活量係数で、 $i$  成分として Fe を考えると Fe の最高濃度はたかだか 0.05% であるので、融液中の Fe の活量は希薄溶液に関する HENRY の法則に従うと推測される。すなわち本研究の場合  $\gamma_{Fe}$  は一定であり (8) 式から  $D_{Fe}$  は一定値をとることが推測でき、一方拡散係数  $\tilde{D}$  はたとえば  $A$  の希薄溶液である場合は  $D_A \approx \tilde{D}$  である<sup>31)</sup>から結局 (7) 式の拡散係数は実質的に不変と考える。このように  $\nu$ ,  $D$ ,  $\Delta\rho$  はそれぞれ一定とみなすことができるので、拡散律速の場合の速度定数はほぼ一定値をとるといえる。

一方、界面反応律速の場合の速度定数  $K$  は溶解反応と溶質の析出とのつりあいの関係から次式で表わされる<sup>32)</sup>。

$$K = k_s = \vec{k} n_a / n_s \dots\dots\dots (9)$$

ただし  $\vec{k}$  は固体金属原子が液体金属へ溶解する振動因子,  $n_a$  は界面における固体金属中の単位面積当りの溶質の原子数,  $n_s$  は溶質の飽和濃度である。(9) 式において  $n_s$  は任意に定められた Al 濃度における一連の浸漬実験では一定であると考えており、また合金層を形成している金属間化合物の相に変化がない場合は  $\vec{k} n_a$  が不変と考えるので、 $K$  は相変化がない場合一定となるはずである。しかし合金層を形成している相が浸漬時間中に変化する場合は、 $\vec{k} n_a$  は浸漬時間によつて異なるので  $K$  も異なる。しかし、 $K$  の値は界面反応律速を前提とする以

上は拡散律速の場合の速度定数をこえることはない。

以上の考察によれば Fig. 6 の各曲線は  $K$  が変化していることを示しているので、溶解反応の律速段階は界面反応であるとの結論を導くことも可能である。しかし著者はつぎの 2 つの検討を行ない考察を続けることにした。

(1) 速度定数の実験結果からの算出

上記の検討によつても合金層をなす金属間化合物相の変化が速度定数に影響をおよぼすことがわかったが、金属間化合物相が浸漬時間によつて変化すると界面近くの Fe 飽和濃度も化合物と平衡する液相成分が変わっているので変化し、このため拡散律速の場合でも速度定数は変化しうる。そこで界面液組成の変化に関する考察 (2.2 参照) から界面の Al 濃度を浸漬時間ごとに推定し、この Al 濃度に対する Fe 飽和濃度を Fig. 7 から求め直した。そしてこの数値を  $n_s$  として用い、さらに (6) 式を次式のように変形して速度定数を算出した。

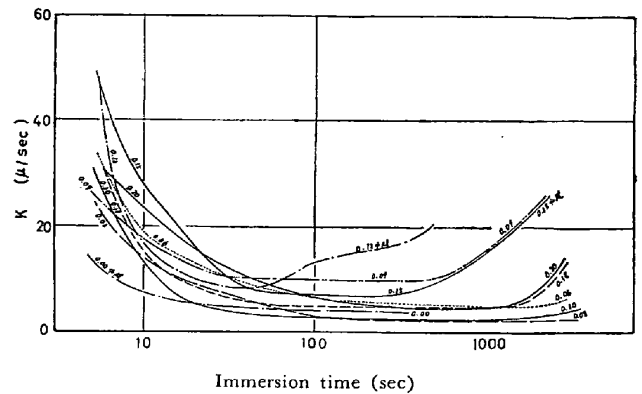
$$K = \frac{V}{S(t_2 - t_1)} \ln \left( \frac{n_s - n_2}{n_s - n_1} \right) \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 $n_1, n_2$  は近接した時間  $t_1, t_2$  に対応する Fe 濃度である。なお  $K$  を求めるには (10) 式を用いなくとも (6) 式があるが、以上の考察から  $K$  および  $n_s$  は時間の関数であることが推測されたので、(5) 式を単純に積分した (6) 式は妥当でない。そして近接した時間  $t_2$  および  $t_1$  の間では  $K$  および  $n_s$  は変化しないと仮定することによつて、 $K$  および  $n_s$  の時間依存性を除外したものが (10) 式となつている。実際の  $K$  の算出は 10 種類に変えた浸漬時間のうちそれぞれ隣りあつた時間を  $t_2$  および  $t_1$  としてえらぶことによつて行なつた。得られた結果をまとめたものが Fig. 8 である。

(2) 速度定数の理論式からの算出

前にも記したように界面反応律速である場合には、その速度定数は拡散反応による値より小さくなければならない。そこで拡散律速の場合の速度定数を (7) 式によつて計算し妥当な速度定数値の目安とすることにした。

(7) 式における  $\Delta\rho$  の計算は、 $\rho_i$  の例として考えた (Zn-0.03%Fe) 融液の密度が不明なので、常温における Zn, Fe の密度を荷重平均して  $\rho_i$  とし、また常温における Zn の密度を  $\rho_\infty$  に相当するものとして計算した。また  $x$  は試料の長手方向の長さの半分を代表長としてとつた。 $D_{Fe}(\text{in liq. Zn})$  は文献値がないので Zn の自己拡散係数のデータ<sup>33)</sup>を用いた。このようにして求めた (7) 式の各項  $\Delta\rho = 3 \times 10^{-5}$ ,  $\nu_i = 4.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $x = 2.5 \text{ cm}$ ,  $D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  から  $K = 4.4 \times 10^{-4} \text{ cm/sec} \approx 4 \mu/\text{sec}$  を得た。





はずなので、この場合の大きい  $K$  の値は  $\delta$  相のはく離脱落は通常の Fe 溶解現象によるより多くの Fe を融液中に移動させることを明らかにしているにすぎない。このようなはく離脱落現象を起こす条件を知るため顕微鏡観察をさらに行なつた結果、Fig. 3 において auto-catalytic ないし linear の表示のある部分 ((3) 型ないし (4) 型の合金層に対応する) ではすべて Fig. 8 における  $K$  の値が  $10 \mu/\text{sec}$  以上となつてることがわかつた。

#### (2) 準安定相形成による Fe 飽和濃度の増加

合金層が (3) 型ないし (4) 型ではないのにもかかわらず Fig. 8 において  $K$  の値が高くでている場合 (30 sec 以下の短時間浸漬の場合) には、 $n_s$ 、あるいは  $S$  が変化したため  $K$  が見かけ上高くでたのではないかと考えた。換言すれば  $K$  は  $10 \mu/\text{sec}$  以下程度で多少変動があつてもその変動幅は小さいのであり、 $K$  が高く出たのはごく短時間の浸漬の場合  $n_s$ 、あるいは  $S$  として平衡飽和濃度や凸凹を考慮しない見かけの表面積を計算に用いたことが誤まつていたのではないかと考えた。

短時間側で  $n_s$  が大きいことは、準安定相の溶解度のほうが安定相のものより高いという一般論<sup>35)</sup>から理解できる。そして本研究の場合どのような合金層が準安定相に相当するかは定かではないが、合金層の組成が異なつた準安定相と、合金層の表面の凹凸の曲率半径が特に小さいことによる準安定相との 2 種が考えられる。

このうち化学量論的な金属間化合物からなる平衡相でなく、組成的にずれた合金層 (準安定相) が形成されることは、浸漬時間が短い場合にはとくにありうることである。事実本研究の対象の系でも GHUMAN ら<sup>36)</sup>は Al による抑制相が平衡相から組成的に相当はなれたものとなつていたことを指摘している。

一方、合金層の凹凸の曲率半径が非常に小さい場合の取り扱い、分散粒子の焼なましによる成長<sup>37)</sup>あるいは金属融液中での固体粒子の成長<sup>38)</sup>に関する解析を準用することによつて可能となる。すなわち、これらの研究では曲率半径の小さい粒子は、界面の平均自由エネルギーが高く、このため溶解度が高くなることをあらわした Thomson-Freundlich の式<sup>37)</sup> ((11) 式) によつて解析している。

$$\ln \frac{[X_B^a]_r}{X_B^a} = \frac{2M\sigma}{rRT\rho} \dots\dots\dots (11)$$

ここに  $X_B^a$  は  $B$  の  $\alpha$  中への溶解度、 $r$  は粒子の半径、 $\sigma$  は界面自由エネルギー、 $M$  は原子量、 $\rho$  は密度であり、(11) 式の左辺の分数は  $r=r$  の粒子と  $r=\infty$  の粒子との両者の溶解度の比をあらわしている。そして本研究の場合も合金層の表面の微細な凹凸が Thomson-Freundlich

の式の通常の対象である微粒子に相当すると考えれば、Zn 融液に接するこの微細な凹凸が界面近傍の飽和濃度  $n_s$  を増大させていると推定できる。

(11) 式を用いてどの程度の曲率半径  $r$  をもつた凹凸なら実際の溶解度が増大するかを計算したいが、残念ながら界面自由エネルギー  $\sigma$  が不明である。この場合の界面は合金層をなす金属間化合物と金属融液とからなつてるので、他の系における文献例としても Pb 融液と固体 UPb<sub>3</sub> 間の界面エネルギー  $100 \text{ ergs/cm}^2$ <sup>39)</sup> 程度しか見当らない。そこで Pb 融液と金属間化合物 UPb<sub>3</sub> との間の界面エネルギーは、メッキ浴をなす Zn 合金融液と合金層をなす金属間化合物との間の界面エネルギーとほぼ同等であるはずとの仮定をしてつぎの計算を行なつた。すなわち  $\sigma = 100 \text{ ergs/cm}^2$ ,  $M = 65 \text{ g/mol}$ ,  $T = 738 \text{ deg}$ ,  $\rho = 4.2 \text{ g/cm}^3$ <sup>14)</sup> という値を代入して、 $r = \infty$  の場合に対して Fe 飽和濃度が倍となる曲率半径を (11) 式から計算すると  $7.2 \text{ \AA}$  となつた。この値は格子定数のオーダーに匹敵するものであり非常に小さい。しかし HEUMANN<sup>39)</sup> によれば合金層中では空孔濃度が高く 30% にもものぼる空孔を介して拡散が行なわれるというので、この多数の空孔が露出した場合には  $\text{\AA}$  のオーダーの凹凸ができて溶解速度の上昇に寄与するという事は考えることである。

なおこれまでの考察では表面積  $S$  は変化しないものとして取り扱つてきたが、みかけの表面積ではなく凹凸を考慮した真の表面積は時間によつて変化しうるものである。そして Fig. 8 における曲線の短時間側の立ち上りは非常に大きいので、準安定相の形成による Fe 飽和濃度の増加の寄与のみではこの立ち上りは説明しきれず、 $S$  の効果が定量化はできないが相当量あるものと推察される。

さらに以上の考察によれば、Fe が飽和しているめつき浴に Fe が溶出するという著者による研究結果<sup>12)</sup> あるいは Fe 飽和めつき浴に FeZn<sub>7</sub> を多量ふくむドロスが定常的に形成されるという実操業における実績は、つぎのように説明できる。すなわち、浸漬時間が短いとき界面近傍の Fe 飽和濃度がバルクの Fe 濃度に相当する平衡論的 Fe 飽和濃度にくらべ高くなれば、界面とバルク間に濃度差が存在することになり、Fe は飽和めつき浴にさらに溶出することになる。しかしこの絶対量の評価に関しては、Fe 飽和濃度の増加、真の表面積と見かけの表面積との差異に関する定量化が現状ではできていないので今後の検討課題となる。

## 5. 結 論

1) 12種の diffusion path を考えることによつて、浸漬時間と浴中の Al 濃度とを変えた場合の合金層の組織の変化を説明することができた。

2) 合金層の成長の速度論的検討を行なつた結果、従来 Al による抑制相として知られている合金層は逆対数則によつて成長すること、抑制相の分解は自触反応によつて行なわれていること、outburst 組織として知られている  $\delta$  層が割れ中に融液が入つた組織 ( $(\delta + L)$  組織) を持つ合金層は直線則に従うこと、厚い compact  $\delta$  層を持つ合金層は放物線則に従うことが明らかとなつた。

3) Fe 溶出反応の速度論的検討により、Fe 溶出の機構としてつぎの3種があることが明らかとなつた。

a. 浸漬時間が 30 sec 以下のときは、合金層として準安定相が形成されるため、界面の準安定相によつて決定される高い飽和濃度と bulk をなす浴の Fe 飽和濃度との差が駆動力となつて Fe が溶出する。したがつて浴の Fe 濃度が平衡論的な飽和濃度 (通常の議論で対象とされるもの) となつていても Fe は溶出する。また Fe 溶出量の絶対値には、界面に形成される合金層の微細な凹凸による真の表面積の増大の効果も寄与する。

b. 合金層が  $(\delta + L)$  組織をとる場合は、 $\delta$  層が浴中へはく離・脱落することによつて Fe が浴中へ移行する。

c. 上記の a, b 以外の場合は、平衡論的な飽和濃度と bulk の Fe 濃度との差によつて支配される通常の溶解反応がおこる。

## 文 献

- 1) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59 (1973) 1, p. 131
- 2) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59 (1973) 14, p. 1994
- 3) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 60 (1974) 1, p. 96
- 4) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 60 (1974) 1, p. 104
- 5) 山口 洋, 久松敬弘: 鉛と亜鉛, 56 (1973), p. 19
- 6) D. I. CAMERON and M. K. ORMAI: Proc. 6th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by European General Galvanizing Association, (1962), p. 276 [Oxford]
- 7) D. HORSTMANN: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956) 5, p. 298
- 8) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, 60 (1974) 6, p. 705
- 9) M. UREDNICEK and J. S. KIRKALDY: Z. Metallkde, 54 (1973) 12, p. 899
- 10) E. H. RENNACK: Trans. AIME, 221 (1961) 8,

- p. 775
- 11) W. KÖSTER and T. GÖDECKE: Proc. 9th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by ZDA, (1971), p. 128 [Industrial Newspapers]
- 12) M. UREDNICEK and J. S. KIRKALDY: Z. Metallkde, 64 (1973) 6, p. 419
- 13) M. A. HAUGHTON: 2nd Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by ZDA, (1953), p. 59 [Oxford]
- 14) A. R. BORIZILLO and W. C. HAHN, JR: Trans. ASM, 62 (1969), p. 729
- 15) C. ALLEIN and J. MACKOWAIAK: Corros. Sci., 3 (1963), p. 87
- 16) G. V. KIDSON: J. Nucl. Mat., 3 (1961) 1, p. 21
- 17) T. HEUMANN und S. DITTRICH: Z. Metallkde, 50 (1959), p. 617
- 18) D. HORSTMANN and F. K. PETERS: Proc. 9th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by ZDA, (1969), p. 3 [Industrial Newspapers]
- 19) 鎌谷 勤: 化学反応の速度論的研究法(上), (1970), p. 389 [化学同人]
- 20) 徳田昌則: 金属便覧, 改訂3版日本金属学会編, (1974), p. 261 [丸善]
- 21) H. BABLIK: Galvanizing (Hot Dip), (1950), [E & F.N. Son Ltd]
- 22) J. バーク: 金属相変態速度論, (1972), p. 45 [共立出版]
- 23) 同上, p. 191
- 24) 佐野忠雄, 三宅正宜, 小西隆男: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 452
- 25) T. L. SRI KRISHNA, M. A. DAYANANDA, and R. E. GRACE: Met. Trans., 2(1971)12, p. 3355
- 26) A. R. COOPER, Jr and W. D. KINGERY: J. Am. Ceramic Soc., 47 (1964) 1, p. 37
- 27) 三宅正宜, 佐野忠雄: 日本金属学会誌, 26(1962) p. 386
- 28) 川勝一郎, 山口 洋: 日本金属学会誌, 31(1967) 12, p. 1387
- 29) 石田恒雄: 金属のろう接, 日本金属学会第IV総合分科会シンポジウム予稿, (1973), p. 10
- 30) H. R. THRESH, D.W.G. WHITE, J. O. EDWARDS, and J. W. MEIER: Properties of Molten Zinc Alloys, Final Report Part II Viscosity PM-R-64-27, (1965), [Department of Mine and Technical Surveys], Ottawa
- 31) A. Le CLAIRE: Progress in Metal Physics 4, ed. by B. Chalmers, (1953), p. 265, [Pergamon Press]
- 32) E. A. MOELWYN and HUGES: The Kinetics of Reaction on Solution, (1947), p. 373 [Clarendon Press]
- 33) 金属データブック, 日本金属学会編, (1974)
- 34) 三吉康彦, 門智, 乙黒靖男, 三井田隆: 防食技術, 24 (1975) 4, p. 169
- 35) J. バーク: 金属相変態速度論, (1972), p. 147 p. 169 [共立出版]
- 36) A.R.P. GHUMAN and J. I. GOLDSTEIN: Met. Trans., 2 (1971) 10, p. 2903
- 37) R. A. SWALIN: Thermodynamics of Solids, (1962), p. 147 [John Wiley & Sons Inc.]
- 38) G. W. GREENWOOD: Acta Met., 4 (1956) 5, p. 243