

## 論 文

© 1982 ISIJ

## 鉄鋼の溶融亜鉛めつきにおける金属間化合物相の成長

若 松 良 徳\*・大 西 正 己\*

## Growth Kinetics of Intermediate Phases in Hot Dip Galvanizing

Yoshinori WAKAMATSU and Masami ONISHI

## Synopsis :

The previous experimental results on the formation and growth kinetics of intermediate phases in reaction between solid iron and solid or liquid zinc at various temperatures have been investigated in more details. In a function of temperature  $T(K)$  and time  $t(\text{min})$   $A(T,t) = T(\log t + 16.7)$ , beginning times of characteristic formation and growth processes of the intermediate phases are constant irrespective of reaction temperature and whether zinc is solid or liquid. Irrespective of temperature and zinc state, phase growth curves using  $A(T,t)$  instead of  $t$  represent the almost similar shapes which change with occurrences of the above characteristic processes. The relation  $W=kt^n$  shown in many previous papers has roughly been obtained in this study, where  $W$  is thickness of intermediate phases and  $t$  is reaction time in hot dip galvanizing. Difference in values of the exponent  $n$  among investigators seems to be due to differences in their experimental temperatures and times. Since the phase growth curves do not correctly obey the relation  $W=kt^n$  using a single  $n$  value, rate determining process in hot dip galvanizing reaction should be discussed from another standpoints.

## 1. 緒 言

Al 無添加の Zn 浴を使用する鉄鋼の溶融 Zn めつきでは, Fe と溶融 Zn との反応によつて Fe 素地上に  $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ),  $\Gamma_1$  ( $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ),  $\delta_1$  ( $\text{FeZn}_7$ ) および  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ) の 4 種類の金属間化合物相が層状に形成する.  $\delta_1$  相は無地組織の compact  $\delta_1^{(1)}$  と柵状組織の palisade  $\delta_1^{(2)}$  の 2 層からなり,  $\Gamma_1$  相<sup>4)</sup> は HANSEN<sup>5)</sup> の平衡状態図に記載されていないので, つい最近まで  $\Gamma$  相と合わせて double  $\Gamma$  層<sup>1)6)</sup> と称されてきた.

2 種類の金属間にすくなくとも 1 種類の金属間化合物相が形成する場合の拡散を反応拡散と称することになると, 溶融 Zn めつきにおける Fe と溶融 Zn との反応は反応拡散に属する. 反応拡散では形成相の層厚  $W$  と加熱時間  $t$  との間に (1) 式が成立し,  $n=0.5$  であれば一般に拡散律速とみなされる<sup>8)</sup>.

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

指数  $n$  の値にもとづいて相成長の律速過程を推測しうるので, 上記 double  $\Gamma$  層,  $\delta_1$  および  $\zeta$  相, さらにこれら化合物相全体 (以下全相と称することにする) の層厚と加熱時間との関係についても (1) 式が示されてきた. しかしながら,  $n$  の測定値は Table 1 に示すように研究者<sup>1)9)~14)</sup> で異なり, その結果相成長の律速過程についても種々の見解<sup>1)9)10)15)16)</sup> が提出されている.

著者らは先に<sup>17)18)</sup> Fe と Zn の 2 つの固相金属の間の反応を調べ, 化合物相が  $\zeta$ , palisade  $\delta_1$ ,  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ , compact  $\delta_1$  の順に逐次形成し, 新相が形成すると既存相の成長速度が変化すること, またこれらの変化とは別に  $\Gamma$  形成後と compact  $\delta_1$  形成後の 2 度にわたつて palisade  $\delta_1$  が急成長することを見出した. さらにこれらの知見をもとに Fe と溶融 Zn との反応を詳細に調べた結果, Fe と Zn の固相反応とはほぼ同様の相形成および相成長の諸過程が認められた<sup>19)</sup>. これらの諸過程は加熱温度に依存し, たとえば palisade  $\delta_1$  の形成時間は加熱温度が高くなるに従つて指数関数的に減少することがわかつた. その後さらに研究を進め, 資料を蓄積した結果, 種々なる加熱温度で求められた相成長曲線を 1 つの図形に集約して比較することが可能となつたので, ここに報告するとともに従来行われてきた他の研究結果についても比較, 検討する.

2. 諸過程の出現時間の関数  $A(T, t)$ 

palisade  $\delta_1$ ,  $\Gamma$  および compact  $\delta_1$  の形成時間をそれぞれ  $t_1$ ,  $t_2$  および  $t_4$  (min), palisade  $\delta_1$  の 2 度の急成長開始時間を  $t_3$  および  $t_5$  (min) とすると, すでに報告<sup>19)</sup> したように Zn の固体および融体のいかにかわからず,  $t_1 \sim t_5$  と加熱温度  $T(K)$  との間に (2) 式が成立する.

昭和 56 年 9 月 11 日受付 (Received Sep. 11, 1981)

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

Table 1. Values of the exponent "n" of the  $\zeta$ ,  $\delta_1$  double  $\Gamma$  and total intermediate phase layers.

| Source                          | n       |            |             |       | Galvanizing Conditions |              |
|---------------------------------|---------|------------|-------------|-------|------------------------|--------------|
|                                 | $\zeta$ | $\delta_1$ | D. $\Gamma$ | Total | Temp. (°C)             | Time         |
| BLICKWEDE <sup>9)</sup>         | 0.156   | 0.60       | 0.099       |       | 449                    | 1 sec~6 h    |
|                                 | 0.28    | 0.63       | 0.109       |       | 466                    | 1 sec~6 h    |
|                                 |         | 0.64       | 0.216       |       | 482                    | 1 sec~6 h    |
| HORSTMANN <sup>10)</sup>        |         | 0.5        | 0.5         |       | 430~490                | 15min~2.5day |
| BLICKWEDE <sup>11)</sup>        |         | 0.5        | 0.5         |       | 449                    | < 1 min      |
|                                 |         | 0.5        | 0.5         |       | 449                    | < 6 min      |
| STRICKER, et al. <sup>12)</sup> |         | 0.64       | 0.22        | 0.5   | 433~467                | 2.5min~20min |
| HERSHMAN <sup>13)</sup>         | 0.26    |            | 0.23        |       | 450                    | 2 min~1 h    |
| SJOUKES <sup>13)</sup>          | 0.30    |            |             |       | 459                    | 10sec~2day   |
|                                 |         | 0.58       |             |       | 459                    | 10sec~32min  |
| GLADMAN, et al. <sup>14)</sup>  |         |            |             | 0.40  | 459                    | 1min~2 h     |
|                                 |         |            |             | 0.27  | 430                    | 10sec~2 min  |
|                                 |         |            |             | 0.28  | 445                    | 10sec~2 min  |
|                                 |         |            |             |       | 460                    | 10sec~2 min  |

Table 2. Values of the  $A_i$ .

| $A_i$                   | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A_4$ | $A_5$ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (10 <sup>4</sup> K·min) | 1.11  | 1.15  | 1.18  | 1.26  | 1.35  |

$$\log t_i = A_i/T - 16.7 \dots\dots\dots (2)$$

ただし、添字の i は 1~5 の整数であり、 $A_i$ (K·min) は Table 2 に示された定数である。

(2) 式を整理すると (3) 式がえられるので、(4) 式に示すように温度と時間の関数  $A(T, t)$  を定めると、 $A(T, t_i) = A_i$  が成立する。

$$A_i = T(\log t_i + 16.7) \dots\dots\dots (3)$$

$$A(T, t) = T(\log t + 16.7) \dots\dots\dots (4)$$

つまり  $A(T, t)$  では  $t_1 \sim t_5$  が温度のいかんにかかわら

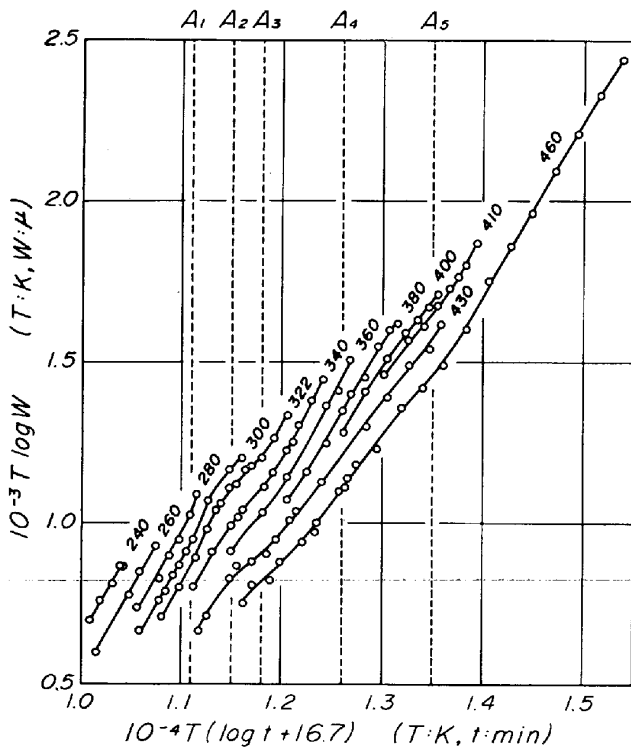


Fig. 1. Growth curves of the total intermediate phase layers formed between solid iron and solid or liquid zinc at various temperatures.

ず、Table 2 に示したように一定値の  $A_1 \sim A_5$  となり、 $A_1, A_2$  および  $A_4$  でそれぞれ palisade  $\delta_1, \Gamma$  および compact  $\delta_1$  が形成し、 $A_3$  および  $A_5$  ではともに palisade  $\delta_1$  が急成長を開始する。そこで時間  $t$  の代わりに  $A(T, t)$  を用いて相成長曲線を描けば、諸過程の出現に伴う相成長の挙動を種々の温度について比較しうる。

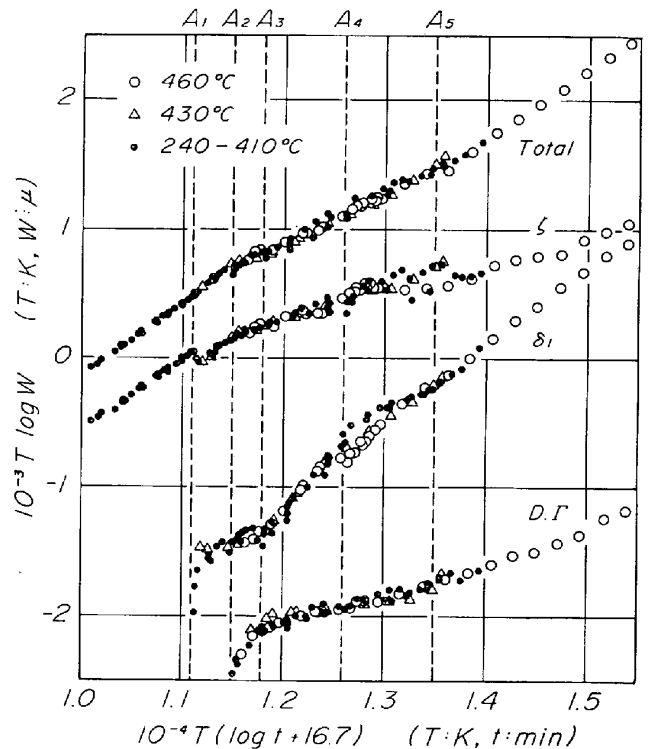


Fig. 2. Comparison of the phase layer growth curves at various temperatures. Growth curves are moved parallel to the vertical axis to overlap with that at 460°C and all curves are represented only by data points. The results for  $\zeta$  and  $\delta_1$  phase layers and for double  $\Gamma$  layer are displaced by 0.5, 1.5 and 2.0 graduations, respectively, in the negative direction of the vertical axis.

### 3. $A(T, t)$ にもとづく相成長曲線

横軸に時間  $t$  の代わりに  $A(T, t)$  を、縦軸には層厚  $W$  の対数に加熱温度  $T$  を乗じた値を使用して、全相の成長曲線を表現したのが Fig. 1 である。  $T \log W$  を縦軸にとつたのは、(1)式に従う相成長曲線は直線で描かれ、その傾きが指数  $n$  の値に等しくなるからである。図中の数字は加熱温度を示し、460 と 430°C は Fe-溶融 Zn 間<sup>19)</sup>、410~240°C は Fe-Zn 固相間<sup>18)</sup>の反応でえた結果である。240 と 260°C を除けば相成長曲線を直線で描きえないので、相成長が(1)式に従わないことがわかる。

Fig. 1 の各相成長曲線の形状を詳細に比較するために、460°C の相成長曲線に重なるように 430°C 以下の相成長曲線を縦軸方向に順次平行移動した結果を Fig. 2 に示す。複雑となるので、ここでは測定点のみを記入し、410°C 以下の固相反応については一括して黒丸印で示した。また全相の他に、 $\zeta$ 、 $\delta_1$  および double  $\Gamma$  の各相についても同様に図示しており、おのおのの結果を分離して示すために  $\zeta$ 、 $\delta_1$  および double  $\Gamma$  については 460°C における測定点を縦軸の負の方向にそれぞれ 0.5, 1.5 および 2.0 目盛だけ平行移動している。多少のばらつきは認められるが、全相および各相ともに測定点がよく重なることがわかる。重ね合わせた測定点を結ぶと、全相については  $A_1$ 、 $A_3$  および  $A_5$  で傾きが増大し、 $A_2$  で減少する曲線がえられ、 $\zeta$  相は  $A_1$  と  $A_2$  の間で極小を示し、 $A_2$  および  $A_4$  で曲線の傾きが減少する。同様に  $\delta_1$  相の曲線は  $A_3$  および  $A_5$  で傾きが増大し、double  $\Gamma$  層は  $A_2$  で曲線の傾きが減少する。

すでに報告<sup>18)19)</sup>したように各化合物相の界面濃度も加熱時間の延長によつて変化するが、 $A(T, t)$  を使用すると種々の温度における化合物相の Fe 濃度と加熱時間との関係についても一括して図示しうるので、その結果を Fig. 3 に示す。縦軸方向に交互に示した黒塗りおよび白抜ききの測定点はそれぞれ化合物相の Fe 側および Zn 側界面濃度である。compact  $\delta_1$  層と palisade  $\delta_1$  層との間で濃度が不連続となるので、 $\delta_1$  相は compact  $\delta_1$  と palisade  $\delta_1$  の 2 層に分けて示した。compact  $\delta_1$  出現前、すなわち  $A_4$  以前の約 8~12 at%Fe の濃度範囲にある白抜ききの測定点はすべて palisade  $\delta_1$  の Zn 側界面濃度、これより上部の約 13 at%Fe までの黒塗りの測定点はすべて palisade  $\delta_1$  の Fe 側界面濃度であり、上記白抜ききの測定点群より下部の黒塗りの測定点はすべて  $\zeta$  相の Fe 側界面濃度である。 $A_4$  までのこれらの界面濃度を種々の温度について比較すると、いずれの温度にお

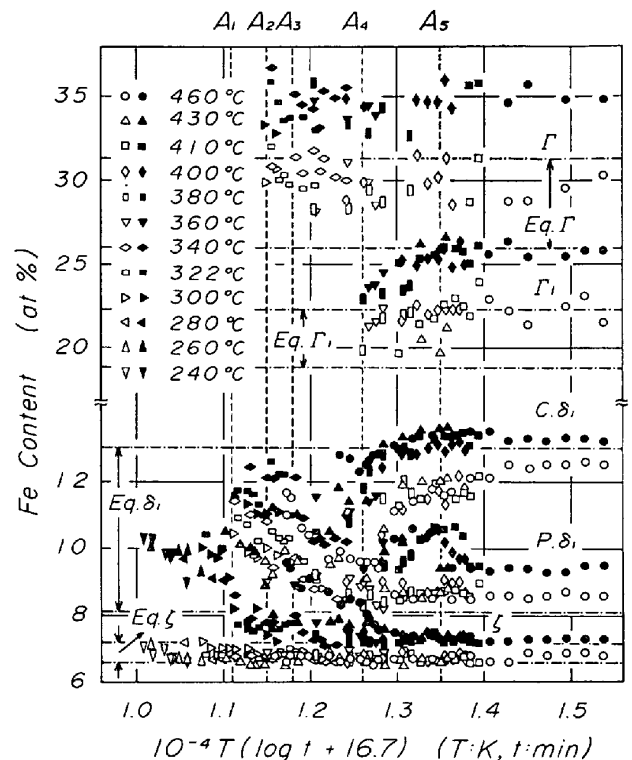


Fig. 3. Relationship between iron concentrations in the intermediate phase layers and heating time at various temperatures. Filled and unfilled marks represent the phase boundary concentrations on iron and zinc sides, respectively.

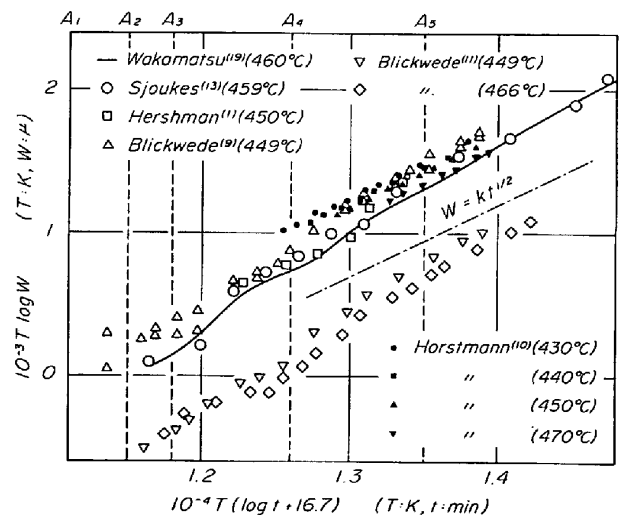


Fig. 4. Growth curves of  $\delta_1$  phase layer formed between solid iron and liquid zinc. Results by other workers shown in Table 1 are represented only by data points.

いても  $A(T, t)$  が増大するに従つて界面濃度が低下する。しかし、同じ  $A(T, t)$  の値では、温度が高いほど界面濃度も高い。温度による界面濃度の相違は  $A_5$  前後の palisade  $\delta_1$  の Fe 側界面濃度についても若干見られ、 $A(T, t)$  を用いても界面濃度の時間変化を完全には

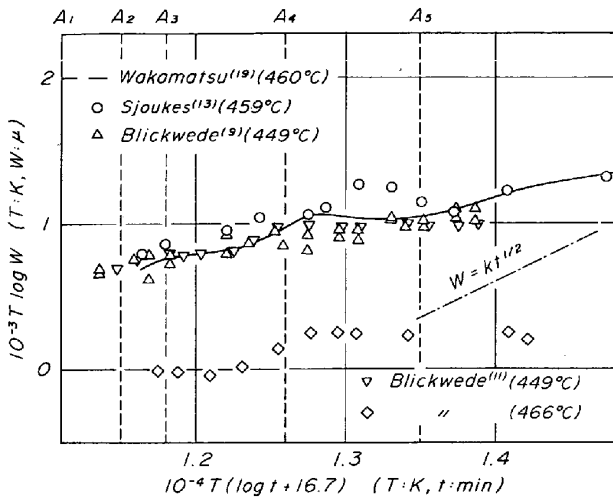


Fig. 5. Growth curves of  $\zeta$  phase layer formed between solid iron and liquid zinc. Results by other workers shown in Table 1 are represented only by data points.

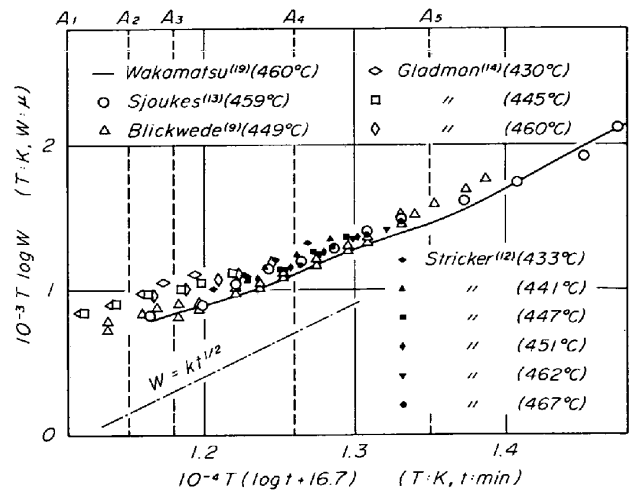


Fig. 7. Growth curves of the total phase layers formed between solid iron and liquid zinc. Results by other workers shown in Table 1 are represented only by data points.

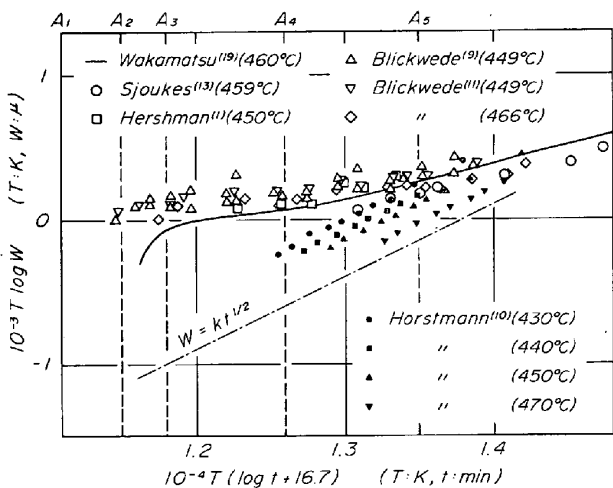


Fig. 6. Growth curves of double  $\Gamma$  layer formed between solid iron and liquid zinc. Results by other workers shown in Table 1 are represented only by data points.

整理できないことがわかる。相成長速度には拡散係数とともに界面濃度も関係する<sup>20)~22)</sup>ので、Fig. 3における界面濃度の温度による相違が前述した Fig. 2における測定点のばらつきの原因の一つとして考えられる。

#### 4. 他の研究者の相成長曲線

Fig. 2に示したように、 $A(T, t)$ を使用することによって加熱温度の異なる相成長曲線を一括して比較することが可能となるが、同様に過去に行われてきた多くの研究者の実験資料と著者らの結果を比較しうる。

$\delta_1$ 相の成長曲線について上述の観点から描いたものがFig. 4であり、実線は著者らの460°Cにおける相成長曲線、一点鎖線は $n=1/2$ のときの(1)式に従う任

意の曲線である。他の研究者の結果については、相成長曲線をそのまま採用すると傾きはそれぞれ異なるが、いずれも一点鎖線と同様に直線となるので、図あるいは表から読みとつた測定値だけを記号で示した。他の研究者の測定値を著者らの曲線と詳細に見比べると、SJOUKES<sup>13)</sup>の結果は著者らとよく似た曲線で結ぶことが可能であり、HERSHMAN<sup>1)</sup>の結果も同様である。さらに測定値がかなり下方にはずれているが、BLICKWEDE<sup>11)</sup>の449と446°Cの結果についても同じことがいえる。なお、BLICKWEDE<sup>11)</sup>の結果を縦軸の正の方向に約0.7目盛だけ平行移動すると、その他の研究者の結果とよく重なるので、BLICKWEDE<sup>11)</sup>の結果は、理由は不明であるが、層厚が1桁間違えて報じられている可能性もある。

Fig. 5は同様に $\zeta$ 相の成長曲線についての比較を示す。BLICKWEDE<sup>11)</sup>の466°Cの結果だけが下方にはずれているが、これについても前述と同じ可能性が考えられる。他の研究者の測定値を結ぶと、BLICKWEDE<sup>11)</sup>の449と466°CおよびSJOUKES<sup>13)</sup>の結果は著者らとよく似た曲線がえられる。Fig. 6および7はそれぞれdouble  $\Gamma$ 層および全相についての比較を示す。double  $\Gamma$ 層ではBLICKWEDE<sup>11)</sup>とHERSHMAN<sup>1)</sup>、全相ではSJOUKES<sup>13)</sup>とBLICKWEDE<sup>9)</sup>の結果に著者らと似た相成長変化が見られる。

以上の比較から明らかなように、他の研究者の相成長曲線も著者らとよく似た形状変化を有し、厳密には(1)式で示しえない。おそらく従来の研究では $A_1 \sim A_6$ の諸過程が十分に検討されていないので、これらの諸過程に伴う相成長変化が見過ごされ、相成長曲線を(1)式で近似していたものと思われる。この近似によつて $n$ 値を求

める場合、たとえば全相については Fig. 7 の著者らの相成長曲線の  $A_3$  以前と以後とに見られるように、 $A(T, t)$  の範囲のいかんによつて  $n$  値が異なる。 $A(T, t)$  には加熱温度と時間が関係し、Table 1 に示したように研究者によつて加熱温度や時間が異なるので、従来の研究における  $n$  値の相異についても  $n$  値が求められた実験条件の相違にもとづくようである。 $n$  値では溶融 Zn めつきにおける相成長の律速過程を推測できないので、律速過程については  $n$  値とは別の観点から検討する必要がある。たとえば、著者<sup>20)</sup>らが Cu-Cu<sub>3</sub>Sn 拡散対に逐次形成させた化合物相 Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub> と Cu<sub>5</sub>Sn について試みたと同様に、拡散方程式を用いて相成長曲線を数値解析し、実測結果と比較するのも一つの有力な方法と思われ、この結果については次報で報告する。

## 5. 結 論

430 と 460°C における Fe と溶融 Zn との反応および 240~410°C の種々の温度における Fe と Zn との固相反応でえた金属間化合物相の形成と成長に関する既報の結果を一括して再検討した。えられた結果は次のとおりである。

(1) 温度  $T$ (K) と時間  $t$ (min) の関数  $A(T, t) = T(\log t + 16.7)$  では、種々の化合物相の形成時間および特徴的な相成長の開始時間がいずれも温度および Zn の固液状態のいかんにかかわらず一定となる。

(2) 時間  $t$  の代わりに  $A(T, t)$  を用いると、温度および Zn の固液状態のいかんにかかわらず、上記相形成および相成長の諸過程の出現に伴つて変化するよく似た形状の相成長曲線がえられる。

(3) 溶融 Zn めつきにおける化合物相の層厚  $W$  と加熱時間  $t$  との間に  $W = kt^n$  なる関係は厳密には成立しない。 $W = kt^n$  で示された他の研究者の結果も著者らとよく似た曲線で描きうる。

(4) 従来の研究者の間の  $n$  値の相違は  $n$  値が求められた実験温度と時間の相違にもとづく。したがつて、溶

融 Zn めつきにおける相成長の律速過程については  $n$  値とは別の観点から検討する必要がある。

## 文 献

- 1) A. A. HERSHMAN: 7th International Conference on Hot Dip Galvanizing, Paris, 1964, ed. by the Zinc Development Association, London (1967), p. 189 [Pergamon Press]
- 2) C. ALLEN and J. MACKOWIAK: Corros. Sci., 3 (1963), p. 87
- 3) H. BABLIK: Galvanizing, (1950), p. 167 [John Wiley & Sons]
- 4) G. F. BASTIN, F. J. J. van LOO, and G. D. RIECK: Z. Metallk., 65 (1974), p. 656
- 5) M. HANSEN and K. ANDERKO: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 737 [McGraw-Hill]
- 6) H. BABLIK and F. GÖTZL: Korrosion u. Metallsch., 17 (1941), p. 128
- 7) 大西正己, 若松良徳, 下崎敏唯: 日本金属学会報, 18 (1979), p. 174
- 8) J. D. BAIRD: J. Nuc. Energy, Part A, 11 (1960), p. 81
- 9) D. J. BLICKWEDE: J. Metals, 5 (1953), p. 807
- 10) D. HORSTMANN: Stahl u. Eisen, 73 (1953), p. 659
- 11) D. J. BLICKWEDE: Proc. Galvanizers Comm. Amer. Zinc Inst., 34 (1956), p. 40
- 12) F. STRICKER and D. HORSTMANN: Stahl u. Eisen, 83 (1963), p. 1640
- 13) F. SJOUKES: Metal Finishing J., 17 (1971), p. 238
- 14) T. GLADMAN, B. HOLMES, and F. B. PICKERING: JISI, 211 (1973), p. 765
- 15) D. HORSTMANN: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 1531
- 16) D. HORSTMANN and F. K. PETERS: Stahl u. Eisen, 90 (1970), p. 1106
- 17) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 724
- 18) M. ONISHI, Y. WAKAMATSU, and H. MIURA: Trans. JIM, 15 (1974), p. 331
- 19) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 2215
- 20) 若松良徳, 高畦文雄, 大西正己: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 144
- 21) 若松良徳, 高畦文雄, 大西正己: 日本金属学会講演概要, (1976・10), p. 181
- 22) 若松良徳, 大西正己: 金属表面技術協会講演概要, (1976・11), p. 122