

## 論 文

## 鉄鋼の溶融亜鉛めつきにおける金属間化合物相の成長の律速過程

若 松 良 徳\*・大 西 正 己\*

## Rate Controlling Process of Intermediate Phase Layers Growth in Hot Dip Galvanizing

Yoshinori WAKAMATSU and Masami ONISHI

## Synopsis :

In hot dip galvanizing reaction, as previously reported, iron-zinc intermediate phase layers are formed successively in the order of the  $\zeta$ , palisade  $\delta_1$ ,  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$  and compact  $\delta_1$  phases, and their growth does not follow the parabolic law. In order to speculate rate controlling process in the galvanizing reaction, in this paper, growth curves of the intermediate phase layers formed by galvanizing reaction at 460°C are calculated numerically using Wagner's diffusion equation on the moving velocity of phase boundary. The results obtained are as follows:

- (1) The calculated growth curves fit well with those obtained experimentally in a previous study.
- (2) The characteristic growth kinetics of palisade  $\delta_1$  layer, decrease in growth rate accompanied by formation of compact  $\delta_1$  layer and twice rapid growth after appearances of  $\Gamma$  phase layer and of compact  $\delta_1$  layer, could be explained by use of Wagner's equation.
- (3) The growth rate of the intermediate phase layers in galvanizing reaction seems to be controlled by diffusion process.

## 1. 結 言

アルミニウム無添加の亜鉛浴を使用する溶融 Zn めつき過程における Fe と溶融 Zn との反応を溶融 Zn めつき反応と称することにすれば、溶融 Zn めつき反応で形成される金属間化合物相  $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ),  $\Gamma_1$  ( $\text{Fe}_8\text{Zn}_{21}$ )<sup>1)</sup>,  $\delta_1$  ( $\text{FeZn}_7$ ) および  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ) の成長は放物線則を満足しない。このため溶融 Zn めつき反応は拡散以外の素過程、たとえば異相境界における界面反応によつて律速されている<sup>2)3)</sup> とか、あるいは化合物相が溶融 Zn 中へ溶解あるいは剝離する結果、放物線則が成立しない<sup>3)~5)</sup> ものと考えられてきた。

著者らは先に<sup>6)7)</sup> Zn の融点以下の温度で、Fe と Zn との化合物相形成反応を調べ、化合物相が  $\zeta$ ,  $\delta_1$ ,  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$  相の順に逐次形成すること、また palisade  $\delta_1$ <sup>8)9)</sup> と compact  $\delta_1$ <sup>2)</sup> (以後、それぞれ P.  $\delta_1$  および C.  $\delta_1$  と略称する) のうち、C.  $\delta_1$  層が  $\Gamma_1$  相とほぼ同時に形成することを見出した。これらの知見をもとにして、引き続き溶融 Zn めつき反応を詳細に調べた結果<sup>10)</sup>、 $\zeta$  相と  $\delta_1$  相 (P.  $\delta_1$  層) の形成過程には不明な点が残され

ているが、両相の形成後には Fe と固体 Zn との反応におけると同様の順序で化合物相が形成されることがわかった。

すでに報告<sup>11)</sup>したように、Cu- $\epsilon$  ( $\text{Cu}_5\text{Sn}$ ) 拡散対内に化合物相を人為的に逐次形成させたとき、化合物相の成長は拡散律速であつても放物線則が成立しない。この場合、新相の  $\gamma$  ( $\text{Cu}_5\text{Sn}$ ) が形成すると既存相の  $\delta$  ( $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ) の成長速度が著しく変化し、この影響はきわめて長時間持続した。溶融 Zn めつき反応においても化合物相が逐次形成するので、拡散律速であつても相成長が放物線則に従わない可能性が考えられる。溶融 Zn めつき反応では形成相の界面が必ずしも平滑ではなく、とくに  $\zeta$  相は Zn 融液との界面で舌状を呈するが、 $\zeta$ /Zn 融液界面を含むすべての異相界面を平滑とみなせば、拡散方程式を用いて Cu- $\epsilon$  拡散対における  $\delta$  および  $\gamma$  相について試みたと同じ方法<sup>11)</sup>によつて相成長曲線を数値解析しうる。数値解析曲線を実測の相成長曲線と比較することによつて相成長の律速過程を検討しうるので、本研究では拡散方程式を用いて溶融 Zn めつき反応における相成長曲線の数値解析を試みた。

昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 2 月 2 日受付 (Received Feb. 2, 1982)

\* 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)

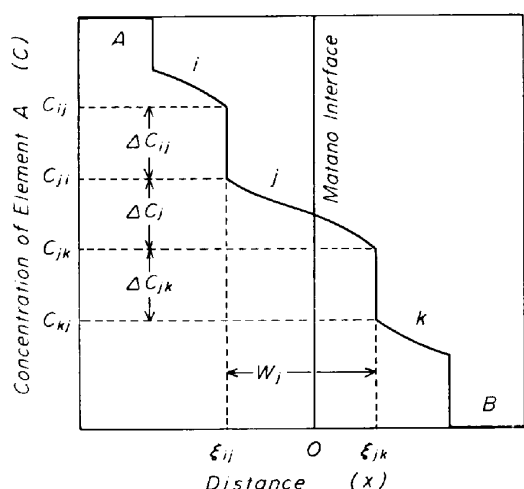


Fig. 1. Schematic c-x curve of diffusion layer. Intermediate phases i, j and k formed in A-B binary diffusion couple.

## 2. 数値解析の方法

### 2.1 相成長速度式

2元系拡散対 A-B 内に金属間化合物相 i, j および k が拡散生成したとして, これらの化合物相の濃度 (C) - 距離 (x) 曲線を模式的に Fig. 1 に示す. i, j および k の 3 相が拡散律速のもとに成長するとすれば, WAGNER<sup>12)</sup> により j 相と k 相との界面 (j/k) の移動速度は (1) 式で示される.

$$d\xi_{jk}/dt = \{ (D\partial C/\partial x)_{kj} - (D\partial C/\partial x)_{jk} \} / \mathcal{J}C_{jk} \dots (1)$$

ここで  $\xi_{jk}$  は俣野面<sup>13)</sup>から j/k 界面までの距離,  $t$  は時間,  $D$  は相互拡散係数 (以後, 単に拡散係数と称する) である. 添字は界面を意味し,  $C_{kj}$  および  $C_{jk}$  はそれぞれ j/k 界面での k および j 相の濃度,  $\Delta C_{jk}$  は j/k 界面における j 相と k 相との濃度差, すなわち  $C_{jk} - C_{kj}$  であり, 以後濃度差を濃度飛躍と称する. また  $D_{kj}$  および  $D_{jk}$  はそれぞれ  $C_{kj}$  および  $C_{jk}$  における拡散係数である.

溶融 Zn めつき反応で形成する化合物相はいずれも組成幅が狭いために濃度分布を直線で近似しうるので, Fig. 1 の各相内の濃度分布を直線近似すると, (1) 式中の濃度勾配項, たとえば  $(\partial C/\partial x)_{jk}$  は (2) 式で示される.

$$(\partial C/\partial x)_{jk} = -\mathcal{J}C_j/W_j \dots (2)$$

ここで  $W_j$  は j 相の層厚,  $\Delta C_j$  は j 相の組成幅  $C_{ji} - C_{jk}$  であり, この近似によつて (1) 式は (3) 式となる.

$$d\xi_{jk}/dt = X_{jk}/W_j - X_{kj}/W_k \dots (3)$$

ただし

$$X_{jk} = D_{jk}\mathcal{J}C_j/\mathcal{J}C_{jk} \dots (4)$$

$$X_{kj} = D_{kj}\mathcal{J}C_k/\mathcal{J}C_{jk} \dots (5)$$

さらに i/j 界面についても (3) 式と同様の関係式が成立するので, j 相の成長速度は (6) 式で与えられる.

$$dW_j/dt = d\xi_{jk}/dt - d\xi_{ij}/dt = (X_{jk} + X_{ji})/W_j - X_{kj}/W_k - X_{ij}/W_i \dots (6)$$

拡散対内に n 個の金属間化合物相が形成するとき, (6) 式と同様の微分方程式が各化合物相について n 個成立し, 未知数の数も化合物相の数と同じ n 個となる. したがつて n 個の微分方程式を連立して数値解析するならば相成長曲線が求まるので, 本研究では (6) 式を適用して 460°C における相成長曲線を数値解析した. 解析に必要な資料, たとえば (4) 式中の  $D_{jk}$ ,  $\Delta C_j$  および  $\Delta C_{jk}$  を求めるために使用した各化合物相の界面濃度および拡散係数について以下順に説明する.

### 2.2 化合物相の界面濃度

数値解析に必要な界面濃度にはすでに報告<sup>10)</sup>した実測結果を使用し, Fig. 2 に 460°C における各界面濃度と加熱時間の対数との関係を示す. 図中下付き添字の Fe および Zn はそれぞれ化合物相の Fe 側および Zn 側界面を意味する. 縦軸に平行な一点鎖線の  $t_3$  および  $t_5$  はそれぞれ P.  $\delta_1$  層の第 1 回および第 2 回急成長開始時間,  $t_4$  は C.  $\delta_1$  層の形成時間であり,  $t_3 \sim t_5$  の記号は既報<sup>10)</sup>に準じた.  $\delta_1$  相は P.  $\delta_1$  層と C.  $\delta_1$  層の間で濃度が不連続となるので, 2 層に分けて示した. 破線は化合物相の層厚が薄いために測定できなかつた部分の界面濃度であり, この部分については下記の方法を採用

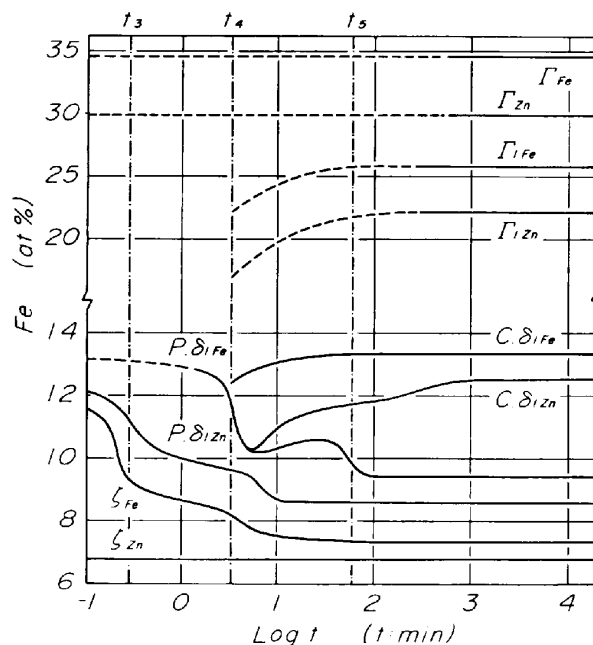


Fig. 2. Boundary concentrations of I', I<sub>1</sub>, C,  $\delta_1$ , P,  $\delta_1$  and  $\zeta$  phase layers at 460°C. The subscripts Fe and Zn denote the iron and zinc rich boundaries of intermediate phases, respectively.

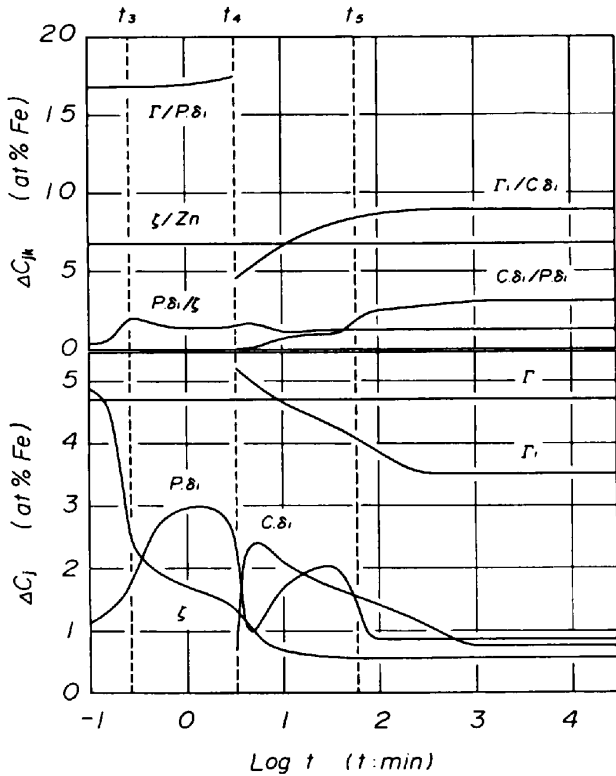


Fig. 3. Concentration jumps at phase boundaries  $\Delta C_{jk}$  and concentration ranges of intermediate phases  $\Delta C_j$  used for numerical calculation.

した。すでに報告<sup>14)</sup>したように、時間  $t$  の代わりに温度  $T(K)$  と時間  $t(\text{min})$  の関数  $T(\log t + 16.7)$  を用いて界面濃度との関係を描くと、温度のいかにかわらわず一定の界面については形状のよく似た曲線がえられるので、この結果から短時間側の界面濃度を決定した。

Fig. 3 は Fig. 2 から求めた各化合物相の組成幅  $\Delta C_j$  および濃度飛躍  $\Delta C_{jk}$  を加熱時間の対数に対して描いたものである。数値解析に際しては Fig. 3 の各曲線を適当な時間範囲で区分し、区分した曲線を直線、円弧あるいは3次関数で近似することにより、 $\Delta C_j$  および  $\Delta C_{jk}$  を時間の関数として与えた。

2.3 化合物相の拡散係数

通常拡散係数は濃度に依存するので、Fig. 2 に示したように各化合物相の界面濃度が加熱時間に依りて変化する状況では、界面における化合物相の拡散係数  $D_{jk}$  も加熱時間によつて変化するものと考えられる。したがつて、数値解析に際しては、460°Cにおける  $D_{jk}$  と加熱時間との関係についても Fig. 2 と同形式の表現で求めておく必要がある。著者らはすでに  $\zeta$ <sup>15)</sup>、 $\delta_1$ <sup>16)</sup> および  $\Gamma$  と  $\Gamma_1$ <sup>16)</sup> のそれぞれの化合物相について拡散係数を求めてはいるが、解析に必要な濃度における拡散係数が明らかになっているのは  $\delta_1$  相だけである。そこで  $\zeta$  相については、下記の近似法によつて2種類の濃度にお

る拡散係数を算出した。

前述のように Fe と固体 Zn 間の拡散では  $\zeta$ 、 $\delta_1$ 、 $\Gamma_1$  の順に逐次化合物相が形成するが、 $\delta_1$  相が形成するまでの  $\zeta$  相は 6.8~9.9 at% Fe の組成範囲を有し、拡散対の Fe と固体 Zn との間に唯一の拡散生成相として存在する。このときの  $\zeta$  相は(7)式の放物線則に従つて成長し、 $k$  の値は明らかになっている<sup>6)15)</sup>。

$$W = kt^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

(7)式と(1)~(6)式の関係を用いると(8)式がえられる。

$$k^2 = (D_{\zeta\text{Fe}}/\Delta C_{\text{Fe}\zeta} + D_{\zeta\text{Zn}}/\Delta C_{\zeta\text{Zn}}) \Delta C_{\zeta} / 2 \dots\dots (8)$$

ここで  $D_{\zeta\text{Fe}}$  は  $\zeta$  相の Fe 側界面濃度 9.9 at% Fe における拡散係数であり、 $D_{\zeta\text{Zn}}$  は Zn 側界面濃度 6.8 at% Fe における拡散係数である。つぎに  $\delta_1$  と固体 Zn の拡散対内に形成される  $\zeta$  相が 6.8~7.2 at% Fe の狭い組成範囲を有し、この組成範囲における平均的拡散係数が明らかになっている<sup>15)</sup> ことに着目し、6.8~7.2 at% Fe における平均的拡散係数を前述の 6.8 at% Fe における  $D_{\zeta\text{Zn}}$  に等しいとおく。このとき界面濃度の実測値から  $\Delta C_{\text{Fe}\zeta}$ 、 $\Delta C_{\zeta\text{Zn}}$  および  $\Delta C_{\zeta}$  がわかつていたので、(8)式から 9.9 at% Fe における  $D_{\zeta\text{Fe}}$  が近似的に求まる。以上のように、6.8 と 9.9 at% Fe の2箇所の濃度における拡散係数が明らかになつたので、必要な濃度における  $\zeta$  相の拡散係数は濃度に比例するものとして計算した。

$\Gamma$  および  $\Gamma_1$  相はそれぞれ1種類の濃度における拡散係数が明らかになっているに過ぎない<sup>16)</sup> ので、これらの相の拡散係数は濃度依存性がないものとして取り扱つた。Fig. 4 は  $\Gamma$ 、 $\Gamma_1$ 、 $\delta_1$  および  $\zeta$  相の拡散係数の温

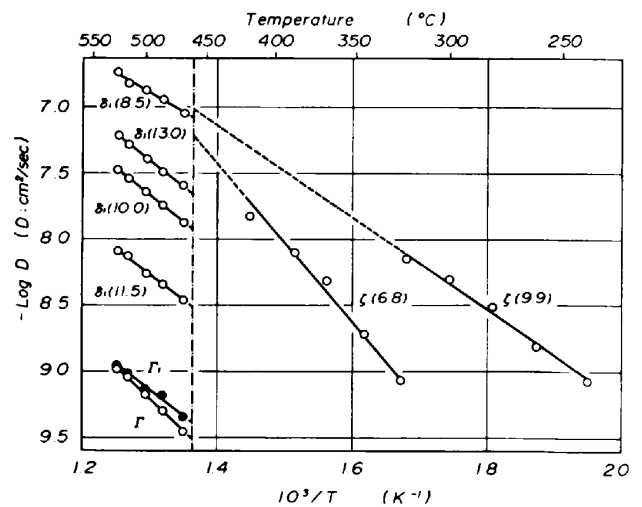


Fig. 4. Arrhenius plots used to estimate the diffusion coefficients of  $\zeta$ 、 $\delta_1$ 、 $\Gamma_1$  and  $\Gamma$  phases at 460°C. The numbers in parentheses indicate iron concentrations (at% Fe) of intermediate phases.

度依存性を示しているが、 $\delta_1$  相は代表例として 4 種類の濃度、 $\zeta$  相については 2 種類の濃度について示した。実際に解析を行う  $460^\circ\text{C}$  における拡散係数はすべての化合物相について求められていないので、Fig. 4 の各直線を  $460^\circ\text{C}$  に外挿してえた値を使用して計算することにした。溶融 Zn めつき反応の結果生成する拡散層の大部分は一般に  $\delta_1$  相によつて占められる。したがつて化合物相の成長曲線を解析する際に最も重要な相は  $\delta_1$

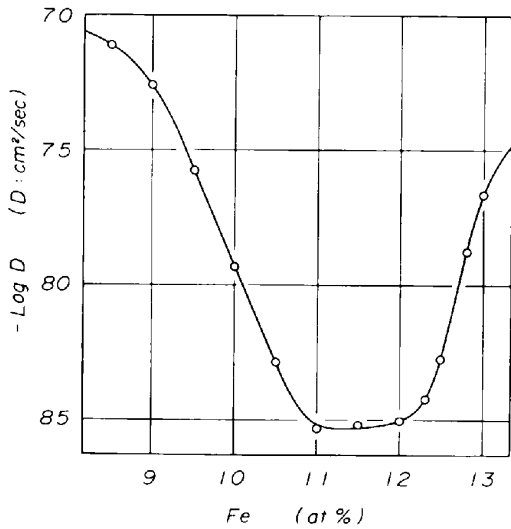


Fig. 5. Diffusion coefficient of  $\delta_1$  phase at  $460^\circ\text{C}$ .

相となるので、 $460^\circ\text{C}$  における  $\delta_1$  相の拡散係数の濃度依存性を Fig. 5 に示した。Fig. 6 は上述の手続きを経て求めた各界面における拡散係数  $D_{jk}$  の時間的変化を示している。図中のたとえば  $\zeta_{\text{Fe}}$  および  $\zeta_{\text{Zn}}$  はそれぞれ  $\zeta$  相の Fe および Zn 側界面を意味する。Fig. 6 を数値解析に使用するに際しては各曲線を適当な時間範囲で区分し、区分した曲線を直線、円弧あるいは 3 次関数で近似した。

2.4 数値解析

数値解析には界面濃度の測定値が必要であるので、Fig. 2 の界面濃度が利用できる  $0.1 \text{ min}$  から  $2.18 \times 10^4 \text{ min}$  の時間範囲について数値解析を行った。Fig. 2 に見られるようにこの時間範囲では、 $t_4$  の  $3.3 \text{ min}$  まで化合物相は  $\Gamma$ ,  $P$ ,  $\delta_1$  および  $\zeta$  の 3 相からなり、それ以後はさらに  $C$ ,  $\delta_1$  と  $\Gamma_1$  相が加わる。したがつて前述の (6) 式を適用すると、 $0.1 \leq t < 3.3 \text{ min}$  および  $3.3 < t \leq 2.18 \times 10^4 \text{ min}$  の時間範囲について下記の連立微分方程式が成立する。

$0.1 \leq t < 3.3 \text{ min}$

$$dW_\zeta/dt = (X_{\zeta\text{Zn}} + X_{\zeta\text{P}})/W_\zeta - X_{\text{P}\zeta}/W_{\text{P}} \dots\dots (9)$$

$$dW_{\text{P}}/dt = (X_{\text{P}\zeta} + X_{\text{P}\Gamma})/W_{\text{P}} - X_{\zeta\text{P}}/W_\zeta - X_{\Gamma\text{P}}/W_\Gamma \dots\dots (10)$$

$$dW_\Gamma/dt = (X_{\Gamma\text{P}} + X_{\Gamma\text{Fe}})/W_\Gamma - X_{\text{P}\Gamma}/W_{\text{P}} \dots\dots (11)$$

$3.3 < t \leq 2.18 \times 10^4 \text{ min}$

$$dW_\zeta/dt = (X_{\zeta\text{Zn}} + X_{\zeta\text{P}})/W_\zeta - X_{\text{P}\zeta}/W_{\text{P}} \dots\dots (9)$$

$$dW_{\text{P}}/dt = (X_{\text{P}\zeta} + X_{\text{P}\text{C}})/W_{\text{P}} - X_{\zeta\text{P}}/W_\zeta - X_{\text{C}\text{P}}/W_{\text{C}} \dots\dots (12)$$

$$dW_{\text{C}}/dt = (X_{\text{C}\text{P}} + X_{\text{C}\Gamma_1})/W_{\text{C}} - X_{\text{P}\text{C}}/W_{\text{P}} - X_{\Gamma_1\text{C}}/W_{\Gamma_1} \dots\dots (13)$$

$$dW_{\Gamma_1}/dt = (X_{\Gamma_1\text{C}} + X_{\Gamma_1\Gamma})/W_{\Gamma_1} - X_{\text{C}\Gamma_1}/W_{\text{C}} - X_{\Gamma\Gamma_1}/W_\Gamma \dots\dots (14)$$

$$dW_\Gamma/dt = (X_{\Gamma\Gamma_1} + X_{\Gamma\text{Fe}})/W_\Gamma - X_{\Gamma_1\Gamma}/W_{\Gamma_1} \dots (15)$$

ただし、添字の P と C はそれぞれ P.  $\delta_1$  と C.  $\delta_1$  を意味し、前述のように P.  $\delta_1$  層と C.  $\delta_1$  層との間で濃度が不連続となるので、 $\delta_1$  相は P.  $\delta_1$  と C.  $\delta_1$  の 2 層に分けて (6) 式を適用した。このように  $\delta_1$  相を 2 層に分けても数値解析上支障はないので、以後 P.  $\delta_1$  層と C.  $\delta_1$  層の境界を便宜上異相境界として取り扱うことにする。

数値解析には電子計算機を使用し、Runge-Kutta-Gill 法によつて行つた。まず  $0.1 \sim 3.3 \text{ min}$  の時間範囲について試みた結果、 $\Gamma$  相の拡散係数がきわめて小さいために刻み幅を無限小にしないと十分な精度がえられないことがわかつた。そこで解析には (9) および (10) 式を使用し、(10) 式に必要な  $W_\Gamma$  には実測の  $\Gamma$  相の成長

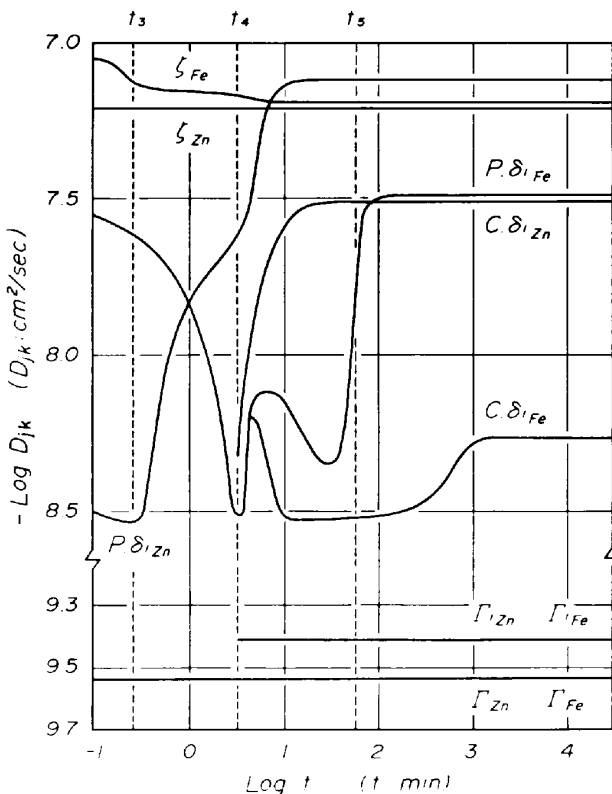


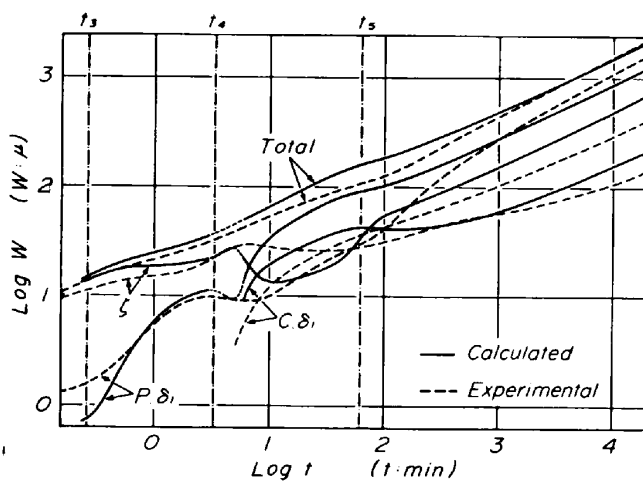
Fig. 6. Diffusion coefficients at phase boundaries  $D_{jk}$  used for numerical calculation.

Table 1. Initial values used for numerical calculation.

Time (min)	$W_c$ ( $\mu$ )	$W_F$ ( $\mu$ )	$W_o$ ( $\mu$ )
0.10	9.11	0.08	—
5.20	28.2	6.68	5.31

Table 2. Stepwidth used for numerical calculation.

Time range (min)	Stepwidth (min)
$1.00 \times 10^{-1} - 2.70 \times 10^{-1}$	$6.67 \times 10^{-3}$
$2.70 \times 10^{-1} - 1.10$	$3.33 \times 10^{-2}$
1.10 - 3.25	$1.67 \times 10^{-2}$
5.20 - $8.85 \times 10$	$6.67 \times 10^{-2}$
$8.85 \times 10 - 2.42 \times 10^2$	1.67
$2.42 \times 10^2 - 6.58 \times 10^3$	3.33
$6.58 \times 10^3 - 2.18 \times 10^4$	$1.08 \times 10$

Fig. 7. Numerically calculated growth curves of  $\zeta$ ,  $P\delta_1$ ,  $C\delta_1$  and total phase layers in the reaction between solid iron and liquid zinc at  $460^\circ\text{C}$ .

Dotted lines represent experimental curves.

曲線を用いた。3.3~ $2.18 \times 10^4$  min の時間範囲についても同様の理由によつて、 $W_{r1}$ には実測値を使用し、(9)、(12)および(13)式を用いて数値解析した。解析に用いた初期値(実測値)と刻み幅をそれぞれ Table 1 と 2 に示す。

### 3. 数値解析の結果

数値解析によつて求めた $\zeta$ 、 $P\delta_1$ 、 $C\delta_1$ および化合物相全体の成長曲線を Fig. 7 に示す。化合物相全体の成長曲線には $\zeta$ 、 $P\delta_1$ および $C\delta_1$ の他に $\Gamma$ および $\Gamma_1$ 相の層厚を含めてあり、破線はいずれも  $460^\circ\text{C}$ における実測の成長曲線である。実線の解析結果を実測結果と比較すると、化合物相全体の成長曲線は比較的良好一致する。 $P\delta_1$ 層については約 10~100 min の時間範囲でかなりの相違が見られるが、解析結果でも  $t_4$  で  $C\delta_1$ 層が出現すると  $P\delta_1$ 層の層厚が減少し、 $t_3$  および  $t_5$  で成長速度が増大するなど、実測結果と同様に成長形式

の変化が認められる。〔相および  $C\delta_1$ 層についても  $t_3$  における変化を除けば、実測結果とよく傾向の似た変化を生じることがわかる。〕

### 4. 考 察

溶融 Zn めつき反応における化合物相の成長の特異点、すなわち  $\Gamma$  相形成後と  $C\delta_1$  層形成後の 2 度にわたる  $P\delta_1$  層の急成長および  $C\delta_1$  層の形成に伴う  $P\delta_1$  層の成長速度の低下はすべて数値解析によつても再現できたので、解析に用いた Wagner 式にもとづいて特異点出現の原因を検討することにする。

Fig. 8 は数値解析曲線を(3)式に適用することによつて求めた各化合物相の界面移動速度の時間的变化を示す。界面が Zn 側へ移動する場合 ( $d\xi/dt > 0$ ) を図の中央より上部に、Fe 側へ移動する場合 ( $d\xi/dt < 0$ ) を下部に示している。図中、 $\Gamma/P\delta_1$  界面は  $P\delta_1$  層の Fe 側界面を意味し、この段階の  $P\delta_1$  層の Fe 側界面は Fe 側へ移動するが、 $t_4$  で  $C\delta_1$  層が出現すると  $P\delta_1$  層の Fe 側界面は  $C\delta_1/P\delta_1$  で表され、移動方向を Zn 側へ転じる。一方、 $P\delta_1$  層の Zn 側界面 ( $P\delta_1/\zeta$ ) は  $t_4$  の前後とも Zn 側へ移動する。化合物相の成長速度は Zn および Fe 側両界面の移動速度の差で与えられるので、 $C\delta_1$  層の出現に伴う  $P\delta_1$  層の成長速度の低下が  $P\delta_1$  層 Fe 側界面の移動方向の変化にもとづくことがわかる。 $P\delta_1$  層 Fe 側界面の  $t_4$  前と後における移動速度はそれぞれ(16)式と(17)式で与え

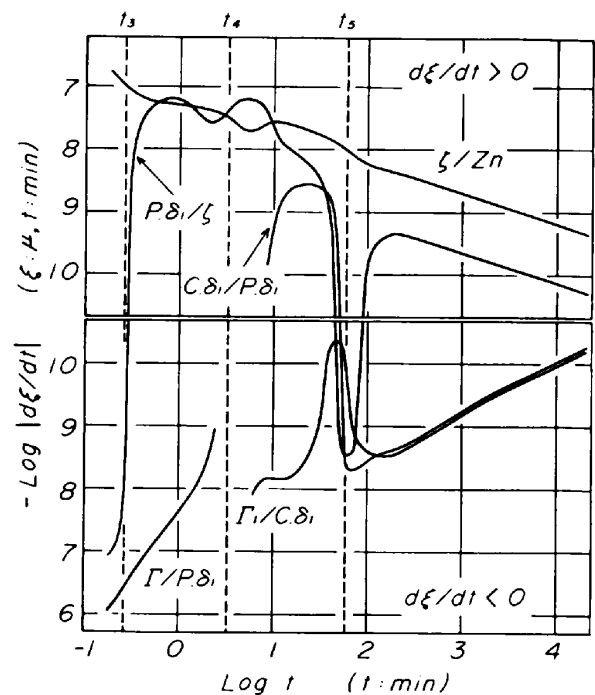


Fig. 8. Moving velocities of phase boundaries calculated from eq.(3).

られる。

$$d\xi_{\Gamma P}/dt = (D_{\Gamma P}\Delta C_{\Gamma}/W_{\Gamma} - D_{P\Gamma}\Delta C_P/W_P) / \Delta C_{\Gamma P} \quad (16)$$

$$d\xi_{CP}/dt = (D_{CP}\Delta C_C/W_C - D_{PC}\Delta C_P/W_P) / \Delta C_{CP} \quad (17)$$

ただし、添字の P と C はそれぞれ P.  $\delta_1$  と C.  $\delta_1$  を意味する。(16)式と(17)式の右辺括弧の中の第1項を比較すると、Fig. 6 から  $D_{\Gamma P} \ll D_{CP}$  であるので、 $D_{\Gamma P}\Delta C_{\Gamma} \ll D_{CP}\Delta C_C$  なる関係が成立する。P.  $\delta_1$  層 Fe 側界面の移動方向の変化が P.  $\delta_1$  層の Fe 側隣接相の拡散係数の相違によつて生じ、Fe 側隣接相が  $\Gamma$  から拡散係数の大きい C.  $\delta_1$  に変わるため、 $t_4$  で P.  $\delta_1$  層の成長速度が低下することがわかる。

つぎに、P.  $\delta_1$  層の第1回急成長を生じる  $t_3$  では、Fig. 8 に見られるように P.  $\delta_1$  層の Zn 側界面 (P.  $\delta_1/\zeta$ ) の移動方向が Fe 側から Zn 側へ転じる。P.  $\delta_1$  層の Fe 側界面 ( $\Gamma/P. \delta_1$ ) は  $t_3$  以後も Fe 側へ移動し続けるので、P.  $\delta_1$  層の第1回急成長は Zn 側界面 (P.  $\delta_1/\zeta$ ) の移動方向の反転にもとづくことがわかる。同様に P.  $\delta_1$  層の第2回急成長を生じる  $t_5$  では、P.  $\delta_1$  層の Fe 側界面 (C.  $\delta_1/P. \delta_1$ ) の移動方向が Zn 側から Fe 側に転じる結果、P.  $\delta_1$  層の Fe 側界面 (C.  $\delta_1/P. \delta_1$ ) と Zn 側界面 (P.  $\delta_1/\zeta$ ) が互いに反対方向に移動するようになる。 $t_5$  で P.  $\delta_1$  層の Zn 側界面 (P.  $\delta_1/\zeta$ ) にも移動方向の変化が見受けられるが、この変化は一時的に過ぎないので、P.  $\delta_1$  層の第2回急成長は Fe 側界面 (C.  $\delta_1/P. \delta_1$ ) の移動方向の反転にもとづくものとみなすべきであろう。

ところで、 $t_3$  および  $t_5$  では新たな化合物相が形成されるわけではないので、 $t_3$  および  $t_5$  における界面移動方向の変化はいずれも界面移動速度式に含まれる組成幅および拡散係数の時間的変化にもとづくと考えてよい。P.  $\delta_1$  層の  $t_3$  における Zn 側界面 (P.  $\delta_1/\zeta$ ) の移動速度は(18)式、 $t_5$  における Fe 側界面 (C.  $\delta_1/P. \delta_1$ ) については前述の(17)式で移動速度が与えられるので、(18)および(17)式に含まれる組成幅および拡散係数のそれぞれ  $t_3$  および  $t_5$  における変化について検討することにする。

$$d\xi_{P\zeta}/dt = (D_{P\zeta}\Delta C_P/W_P - D_{\zeta P}\Delta C_{\zeta}/W_{\zeta}) / \Delta C_{P\zeta} \quad (18)$$

まず組成幅については Fig. 3 の下図に見られるように、 $t_3$  の近傍で  $\Delta C_P$  が増大し、 $\Delta C_{\zeta}$  が減少する。これらの変化はいずれも(18)式において P.  $\delta_1$  層の Zn 側界面 (P.  $\delta_1/\zeta$ ) の移動速度を増大させるが、この程度の変化では界面の移動方向を反転させるほどの効果は期待

できない。また  $t_5$  の近傍では  $\Delta C_P$  と  $\Delta C_C$  に変化が見られるが、これらの変化は(17)式では P.  $\delta_1$  層の Fe 側界面 (C.  $\delta_1/P. \delta_1$ ) の反転には結びつかない。Fig. 6 に見られるように、 $t_3$  以後 P.  $\delta_1$  層の Zn 側界面における拡散係数 ( $D_{P\zeta}$ ) が著しく増大し、 $t_5$  では P.  $\delta_1$  層の Fe 側界面における拡散係数 ( $D_{PC}$ ) が1桁近く増大する。これらの変化は(18)および(17)式において P.  $\delta_1$  層の Zn 側界面 (P.  $\delta_1/\zeta$ ) および Fe 側界面 (C.  $\delta_1/P. \delta_1$ ) の移動速度をそれぞれ著しく増大および減少させるので、 $t_3$  における Zn 側界面 (P.  $\delta_1/\zeta$ ) および  $t_5$  における Fe 側界面 (C.  $\delta_1/P. \delta_1$ ) の反転はいずれも界面における拡散係数の時間的変化にもとづくことがわかる。

以上、Wagner 式を用いると、溶融 Zn めつき反応で形成する化合物相の特異な成長挙動をよく説明できる。Wagner による(1)式では、右辺括弧の中の第1項 ( $D\partial C/\partial x$ ) $k_j$  は k 相から j/k 界面への拡散流束、第2項の ( $D\partial C/\partial x$ ) $j_k$  は j/k 界面から j 相への拡散流束を意味する。したがって、界面をはさむ2種類の拡散生成相内の拡散流束の差にもとづいて界面移動速度が与えられるので、Wagner 式にもとづいて説明できるということは拡散律速によつて形成相が成長するということであり、溶融 Zn めつき反応も例外ではない。溶融 Zn めつき反応では形成相の界面濃度が加熱時間とともに変化し、界面濃度に時間的変化を生じる場合には界面反応が律速するとの見方<sup>17)</sup>があるので、相成長速度に界面反応が関係する可能性を完全には否定しがたいが、溶融 Zn めつき反応における化合物相の成長は拡散によつて律速されたと考えてまず間違いのないものと思われる。

## 5. 結 論

鉄鋼の溶融 Zn めつき反応で形成する種々の金属間化合物相の成長曲線を Wagner の界面移動速度式を用いて数値解析し、実測の成長曲線と比較した。えられた結果は次のとおりである。

(1) 数値解析によつて求まる化合物相の成長曲線は実測の成長曲線と比較的よく一致する。

(2)  $\Gamma$  相形成後と compact  $\delta_1$  層形成後の2度におわたる palisade  $\delta_1$  層の急成長、さらには compact  $\delta_1$  層の出現に伴う palisade  $\delta_1$  層の成長速度の低下などの特徴的な成長挙動も Wagner 式によつてよく説明できる。

(3) 溶融 Zn めつき反応で形成する化合物相の成長は拡散によつて律速されるように思われる。

## 文 献

- 1) G. F. BASTIN, F. J. J. van LOO, and G. D. RIECK: *Z. Metallkd.*, 65 (1974), p. 656
- 2) A. A. HERSHMAN: 7th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Paris, 1964, ed. by the Zinc Development Association, London (1967), p. 189 [Pergamon Press]
- 3) D. J. BLICKWEDE: *J. Met.*, 5(1953), p. 807
- 4) D. HORSTMANN and F. K. PETERS: *Stahl Eisen*, 90 (1970), p. 1106
- 5) F. SJOUKES: *Met. Finishing, J.*, 17 (1971), p. 238
- 6) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 724
- 7) M. ONISHI, Y. WAKAMATSU, and H. MIURA: *Trans. JIM*, 15 (1974), p. 331
- 8) H. BABLIK: *Galvanizing* (1950), p. 167 [John Wiley & Sons]
- 9) C. ALLEN and J. MACKOWIAK: *Corros. Sci.*, 3 (1963), p. 87
- 10) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 2215
- 11) 若松良徳, 高畦文雄, 大西正己: 日本金属学会誌 44 (1980), p. 144
- 12) W. JOST: *Diffusion in Solids, Liquids and Gases* (1960), p. 69 [Academic Press]
- 13) C. MATANO: *Japan J. Phys.*, 8 (1933), p. 109
- 14) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1808
- 15) 大西正己, 若松良徳: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 1279
- 16) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 664
- 17) 村上陽太郎: 相変態序説 (1968), p. 53 [丸善]