

# 溶融亜鉛めっき鋼板の合金化処理過程 における恒温合金化挙動の推定

中 森 俊 夫\*・澁 谷 敦 義\*<sup>2</sup>

## Estimation of Isothermal Alloying Behavior in Galvannealing Process of Galvanized Sheet Steel

Toshio NAKAMORI and Atsuyoshi SHIBUYA

### Synopsis:

A mathematical technique has been suggested to estimate more adequate isothermal alloying behavior-time and temperature dependence of Fe enrichment-in galvanized coating in galvannealing process. Galvannealing experiments using salt-bath were conducted with mill products of galvanized steel; and Austin-Ricketts' type equations were applied to data-fitting by means of multiple regression analysis so as to linearize the relation of Fe quantity in coating and heating time.

The original experimental equations, which involve errors due to unavoidable heating-up periods in heat-treatment in salt-bath were adjusted to more adequate ones by applying finite difference approximation and multiple regression analysis repeatedly and alternately.

It was proved through correlation between estimated values and observed ones that the adjusted equations are more appropriate than the original ones. Corrected  $\log(\text{Fe quantity in coating})$  vs.  $\log(t)$  plots indicated the following: 1) Fe enriching behavior at 450°C is subject to the reverse logarithmic time dependence at the outset of the reaction, and to auto-catalytic time dependence after some latent time. 2) The behavior at 500°C and higher temperatures is subject to the parabolic time dependence.

**Key words:** hot-dip galvanizing; galvannealing; galvanized steel sheet; isothermal reaction; kinetics.

## 1. 緒 言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) は近年の防錆鋼板の需要の伸びの中でもとりわけ顕著にその需要を増しつつあり、品質面においても各種の改善研究が重ねられてきた。なかでもその皮膜加工性に関する報告<sup>1)~4)</sup>が特に多い傾向にあり皮膜加工性には皮膜の合金化度や合金化温度・合金化速度が関与していると考えられる<sup>3)~5)</sup>。しかしながら、理論的にも現象論的にも合金化反応過程を数値的に解析した研究は少なく<sup>5)</sup>、合金化反応過程の皮膜の Fe 富化に対する速度論的な記述が可能になればかなり有益であると思われる。

溶融亜鉛と鋼材間の反応の詳細な研究は既にあり、Al を含まない Zn 融液中での反応については若松ら<sup>6)7)</sup>によって、また Al を含む Zn 融液中での反応については山口ら<sup>8)9)</sup>によって行われておりかなり定量化されている。しかしながら、これらはともに Zn が半無限に存在する浸漬時の反応を扱ったものであり、そのため温度条件も通常の合金化処理温度よりは低い条件が設定され

ている。薄い溶融めっき皮膜 (Al を含む) と鋼材間の合金化反応を速度論的に解析した研究は少なく特に定量的に扱ったものは皆無に等しい。もちろん、H. SMITH ら<sup>10)</sup>の研究に見られるような先駆的な研究がすでであり、その成果は重要であるが、現実の合金化プロセスでの合金化挙動を予測する水準には達していないと思われる。合金化過程を数値的に扱うのが困難な理由は理論的扱いにおいては反応が比較的複雑なことにもよるが、現象論的にも反応が非常に速いため恒温実験がほとんど不可能なためとも考えられる。

このような背景から、本研究は溶融亜鉛めっき鋼板の実験室での熱処理実験結果をベースに溶融亜鉛めっき皮膜の合金化過程の定量的記述すなわち皮膜中の Fe 富化過程の数式化を行うことにより、現象論的ではあるが、現実の合金化処理過程における皮膜中への Fe 富化過程を推定することを目的として行ったものであり、通常の合金化温度である 450~600°C での範囲での実態に近い合金化挙動を推定しようとするものである。本研究の特徴は昇温過程の無視し得ない影響のある不完全な恒温実

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 13 日受付 (Received Nov. 13, 1990)

\* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

\*2 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

験の結果から、理論的モデルのないまま本来の恒温過程を推定する方法を提案するところにあり、応用しだいで合金化処理炉の設計、操業管理にも寄与すると考えられる。

## 2. 実験方法

無酸化炉タイプの実機で製造された溶融めっき鋼板を供試素材とした。その皮膜組成の明細を Table 1 に示す。めっき母材はすべて低炭素 Al キルド鋼でありその成分範囲を Table 2 に示す。試料は 70×70 mm に裁断し有無溶剤で洗浄した後、溶融塩（東洋電熱（株）製 M5-G、および 53 wt% KNO<sub>3</sub>-40 wt% NaNO<sub>3</sub>-7 wt% NaNO<sub>2</sub>）浴を用い 440~600°C の温度範囲で熱処理を行った。浴温の変動は±3°C 以内であった。恒温処理における合金化挙動調査用の試料はすべて所定時間の熱処理の後、可及的速やかに水冷を行ったがこの間の所要時間は測温の結果からほぼ 1s であった。また、熱処理過程の材料温度は鋼板に溶接した CA 熱電対により適宜測定した。

熱処理前の溶融めっき試料に関してあらかじめインヒビター添加（朝日化学（株）製イビット 710N）3 wt% HCl を用いて η 相の選択溶解を行い SEM および X 線回折により合金化処理前の金属間化合物相の形成状態を確認した。その結果を Table 1 に併記する。対応する典型的なめっき後の合金層の形態を Photo. 1 に示す。合金化処理を行った試料は 0.5 vol% インヒビター（前記に同じ）添加 10 wt% HCl に溶解した後 ICP 法により分析した。

基礎実験に基づく皮膜合金化度と合金化時間の関係を表す実験式の妥当性を検証するために別途赤外線プログラマブルヒーター等を用いて種々のヒートパターンで熱

Table 1. Gauge, coating composition and primary intermetallic phase of used galvanized sheet steels.

	Gauge (mm)	Coating composition (g/m <sup>2</sup> )			I. M. C. *
		Zn	Fe	Al	
A	0.40	40.1	0.46	0.09	δ <sub>1</sub>
B	0.39	48.4	0.36	0.11	δ <sub>1</sub>
C	0.50	73.5	0.56	0.17	δ <sub>1</sub>
D	0.78	140.0	0.49	0.20	ζ* <sup>2</sup>
E	0.78	140.6	0.24	0.40	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>

\* Primary intermetallic compound on steel surface

\*<sup>2</sup> Unidentified Fe-Zn-Al phase coexists with ζ

Table 2. Chemical composition of substrate steels (wt%).

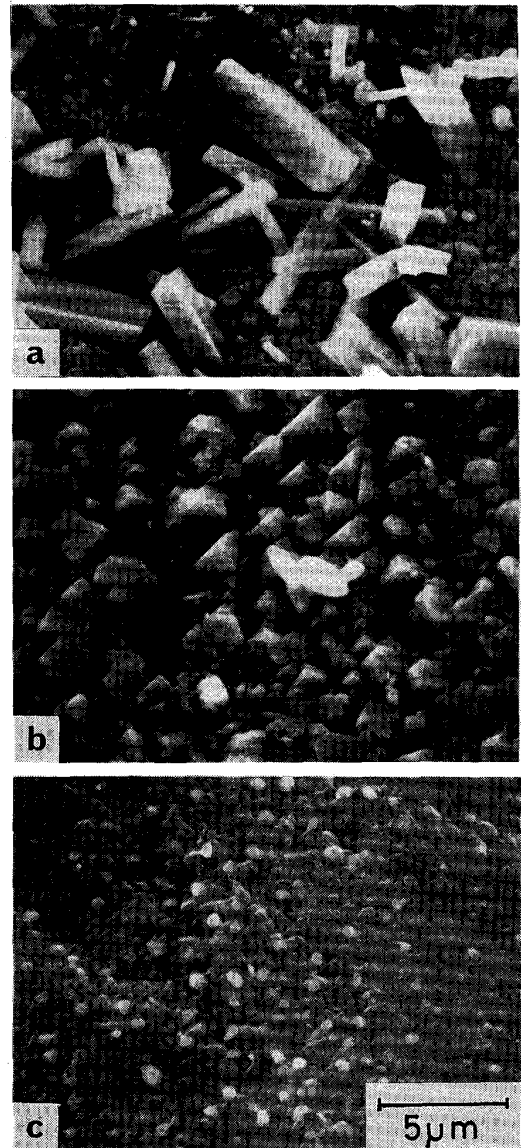
C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
0.040	≤0.01	0.17	0.013	0.008	0.025
0.066		0.23	0.020	0.013	0.028

処理しその皮膜の実際の組成分析値と実験式からの推定組成を比較しその一致性を評価した。

## 3. 実験・解析結果

### 3.1 Austin-Ricketts 式による記述

Fig. 1 に一例として Zn 付着量 40 g/m<sup>2</sup> を有するめっき鋼板（供試材 A）の合金化過程における皮膜中 Fe 量の合金化温度（塩浴温度）、時間依存性を示す。両軸ともに対数座標で示しているが、この結果を見る限り合金化処理による皮膜への Fe 富化過程を単純な放物線則で記述するのは無理があると思われる。Fig. 1 では対数座標で示した皮膜中 Fe 量と合金化時間の関係は



a) ζ-phase can be observed (Material D) b) δ<sub>1</sub>-phase can be observed (Material C) c) Neither can be observed (Material E)  
Photo. 1. Typical view of intermetallic layer on steel surface of galvanized steel after eliminating η-phase.

見かけ上 S 字形曲線となりかつ、合金化温度の上昇により反応が急激に促進される傾向が見られる。

さて、本研究の目的の一つは、Fig. 1 のような合金化挙動を現象論的に実験式記述するところにある。ここでは S 字型変態曲線の実験式の一つである Austin-Ricketts 式<sup>11)</sup> を用いて記述することを試みた。

Austin-Ricketts 式は (1) または (2) 式で与えられる<sup>11)</sup>。

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

$$\log(y/(1-y)) = n \log t + n \log k \dots\dots\dots (2)$$

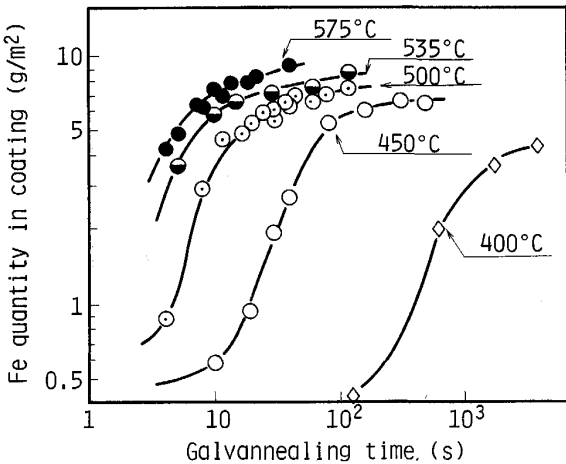
ここで  $y$  は変態率、 $t$  は時間、 $n$  および  $k$  は恒温反応では対象の系が一定ならば常数である。ところで合金化反応の変態率の定義が問題となるがここでは (3) 式により定義した。

$$y = ([Fe] - [Fe]_0) / ([Fe]^* - [Fe]_0) \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $[Fe]$  は時間  $t$  における皮膜中の Fe 量を  $[Fe]_0$  は溶融めっき直後の Fe 量を  $[Fe]^*$  は合金化の最終状態を仮定した皮膜中の Fe 量を示すが、ここでは  $[Fe]^*$  として皮膜が  $\Gamma$  相の中間的な組成である 25 wt% Fe 状態の Fe 量を用いた。これは (Zn 付着量)/3 で与えられる。この変態率の定義は便宜的であり合金化反応は皮膜の  $\Gamma$  相化で完結しないが、実用皮膜の Fe 濃度が 10 wt% 内外であるので Fe 濃度が 20% 前後の領域で誤差を生じてあまり問題がないと考えられた。

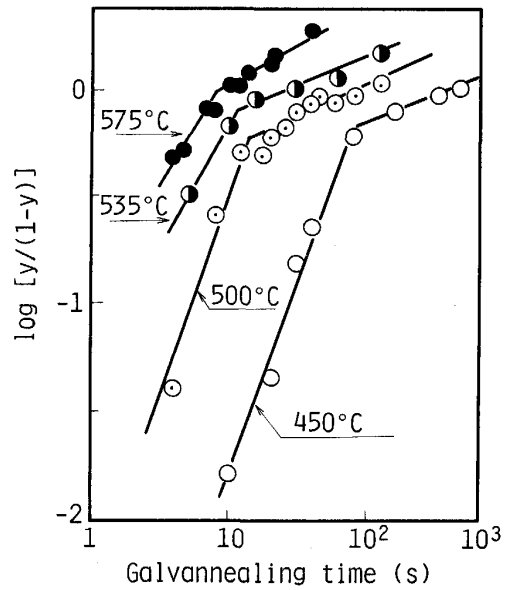
(2) 式によるあてはめを Fig. 1 の曲線に対して行った結果を Fig. 2 に示す。一つの直線で合金化反応の全体を表すことはできないが勾配の異なる二つの直線をあてはめることでほぼ全体像を表すことができる。

Fig. 3 に 500°C の合金化温度における供試材 B, C, D の合金化挙動を示すが、変態率  $y$  から見た場合、Zn 付着量の増加による合金化反応の抑制減少傾向が明らか



Used material : A Zn coating weight : 40 g/m<sup>2</sup>

Fig. 1. Time and temperature dependence of Fe quantity in coating.

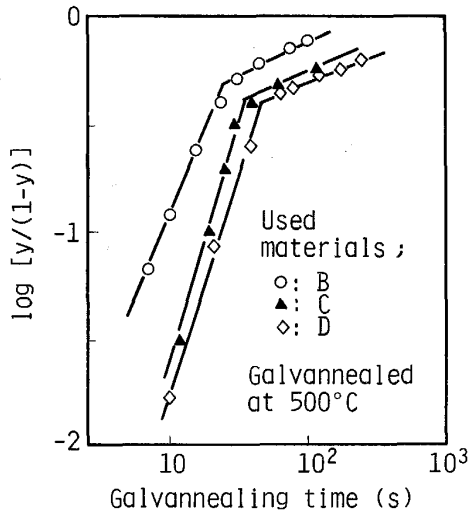


Used material : A Zn coating weight : 40 g/m<sup>2</sup>  
 $y$  means trans-formation ratio which is defined as  $([Fe] - [Fe]_0) / (0.333 * ZCW - [Fe]_0)$ , where  $[Fe]$  is Fe quantity in coating as a function of time;  $[Fe]_0$  is Fe quantity in coating before galvannealed; and ZCW is the Zn Coating Weight.  $t$  means galvannealing time.

Fig. 2. Linear plot between  $\log[y/(1-y)]$  and  $\log t$  for the same set of samples shown in Fig. 1.

である。Fig. 2, 3 から、二つの直線の交点の合金化温度の上昇、Zn 付着量の減少による短時間側、高変態率側への移動傾向が分かる。この交点は皮膜中の平均 Fe 濃度が 8.5~11% となるところに位置しており、下限合金化点 ( $\eta$  相の消滅点) にほぼ近いと考えられる<sup>34)</sup>。なお、 $F$  (ただし  $F = \log[y/(1-y)]$ ) 対  $\log t$  プロットの屈曲点 (二つの直線の交点) の合金化温度の上昇による高 Fe 濃度側への移行については、別報<sup>34)</sup> に示した  $\eta$  相の消滅点の合金化温度上昇による高 Fe 濃度への移行に対応するものと思われる。

しかし、以上のような近似的な直線化はすべての系に適用できず、可能な対象は限定される。すなわち、溶融めっき後、合金化処理される前の鋼/めっき界面の合金相として  $\delta_1$  相もしくは  $\delta_2$  相が形成されていることが必要条件でありめっき浴の Al 濃度がやや低い場合に限られる。Fig. 4 にめっき状態で  $Fe_2Al_5$  相のみが存在する供試材 E と  $\delta_1$  相が存在する D の 450°C での合金化挙動を示す。D の場合おおむね二直線で近似できるが、E の場合変態率のかなり低い領域において合金化の停滞を生じており二直線での近似には無理がある。もっとも実操業の合金化処理では通常 Al 濃度を抑制するのでめっき状態で  $Fe_2Al_5$  相のみが存在するケースはほとんどないと考えられる。



Zn coating weight : B; 48 g/m<sup>2</sup>, C; 73.5 g/m<sup>2</sup>, D; 140 g/m<sup>2</sup>  
 Fig. 3.  $\log [y/(1-y)]$  vs.  $\log t$  plots of Fe-enriching behavior in coating for material B, C and D at 500°C.

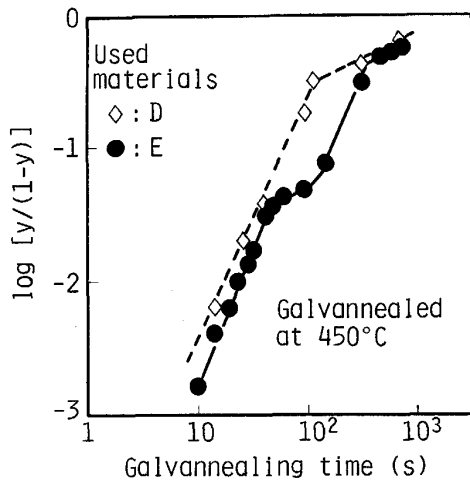


Fig. 4.  $\log [y/(1-y)]$  vs.  $\log t$  plots of Fe-enriching behavior in coating for material D and E at 450°C.

3.2 恒温実験式の補正

以上の手法により Al 濃度の低い Zn 浴から得られためっき鋼板の合金化反応の数式表現が一応可能となり、複数の温度水準での実験をもとに合金化過程を  $F = f(T, t)$ , すなわち温度と時間の関数で表現することができれば差分法等の方法で非恒温過程を扱うことが可能となると考えられる。本報告においては屈曲点前後のいずれにおいても

$$F = a \cdot \log t + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T \cdot \log t + e \dots \dots \dots (4)$$

の関数型を仮定し重回帰分析によって係数を求めた。ただし  $F$  は  $\log [y/(1-y)]$ ,  $t$  は合金化時間を  $T$  は合金化温度をまた  $a \sim e$  は温度に依存しない定数である。

(4)式は(3)式の定数  $n$  および  $n \cdot \log k$  がそれぞれ

$$n = a + d \cdot T \dots \dots \dots (5)$$

$$n \cdot \log k = e + b \cdot T + c \cdot T^2 \dots \dots \dots (6)$$

の温度依存性を示すことを仮定している。なお定数  $a \sim e$  は対象となる溶融亜鉛めっき鋼板によりその母材, めっき付着量, 皮膜の Al 濃度などに応じて変動すると考えられる。

ところで得られた実験式は回帰分析の誤差以外に本質的な誤差要因を含んでいる。本報の熱処理手段は比較的昇温速度の大きい塩浴法を用いているが, 合金化時間には昇温時間が含まれているため合金化所要時間の短い高温域で無視しえない大きな誤差を生じると考えられる。したがって得られた塩浴での実験の結果が非恒温処理の結果であるとの前提で実験式の補正が必要となる。

3.2.1 差分近似による非恒温反応の記述

実験式の補正に先立ち非恒温過程の合金化挙動に対する恒温実験式の適用方法について述べる。その方法は一般的によく用いられる方法であるが, 非恒温過程を微細な有限個数の時間要素に分割し, 個々の要素を近似的に恒温過程として扱う方法である。この場合全体の非恒温過程における反応量は分割した各恒温過程での反応量の積算値となることを仮定する(このような加算則が必ずしも成立しない場合も考えられるが, 後述の検証結果からこの仮定はおおむね妥当と考えられる)。すなわち, 恒温過程を  $m$  個の時間要素に分割した場合, 反応開始から数えて  $j$  番目の要素が時間長さ  $\tau_j$ , 温度  $T_j$  の恒温過程と仮定するとこの過程終了時の  $F$  ( $\equiv \log [y/(1-y)]$ ) は

$$F_j = n(T_j) \cdot \log(\tau_j + \tau^*) + K(T_j) \dots \dots \dots (7)$$

で与えられる。ここで  $K(T_j)$  は(2)式における  $n \cdot \log k$  を表し  $n(T_j)$  とともに温度の関数である。また,  $\tau^*$  は  $j-1$  番目までの反応が温度  $T_j$  で起こったと仮定した場合の等価な反応時間であって  $F$  が温度と時間の関数で与えられていれば  $F_j, \tau^*$  は計算可能である。すなわち, (4)式の恒温反応に対する回帰式を用いて(7)式の計算を  $j=1$  から  $j=m$  まで繰り返すことにより, 非恒温過程を計算することが可能となる。

なお, このような差分近似の適用では  $j=1$  の温度すなわち反応開始温度を設定する必要があるが, 本報告においては 420°C 未満では合金化反応が生じないと仮定して計算を行った。実際に Zn の融点以下では Fig. 1 の結果のように合金化が非常に遅いこと, および本報告は連続めっき・合金化処理プロセスを想定しており, 融点以下での滞留時間は非常に短いか, あるいはないのが一般的であり, 融点以下の反応は十分無視しうると考え

られる。

3.2.2 昇温過板の影響の補正

さて本報では実験により得られた実験式のパラメーター、すなわち(4)式の定数  $a \sim e$  を以下の方法で補正した。まず、最初の計算では合金化温度として熱処理用塩浴の浴温  $T$ 、合金化時間として昇温時間を含む処理時間  $t$  を用いてパラメーターを計算する。こうして得られた最初の実験式は、昇温時間を合金化時間の中に含んでいるので、一般的には合金化時間を過大評価していることになる。そこでこの実験式を用いて個々の熱処理実験における実際の試料温度の変化を水冷までの冷却過程を含め前述の差分法でトレースし各水準について温度履歴をもとにした計算による  $F$  の推定値  $F'$  を求める。次に実験式よりこの  $F'$  が温度  $T$  の恒温過程で得られたと仮想した等価時間  $t^*$  を求める。この  $t^*$  が補正合金化時間となる。次に熱処理時間  $t$  に代えて  $t^*$  を用い、合金化温度および  $F$  は最初の値を用いて回帰式を再度計算する。更新された実験式を用いて再び実際の温度履歴をトレース等価時間  $t^*$  を補正する。この操作を繰り返すことにより実験回帰式の補正が達成される。このフローを Fig. 5 に示す。実際には各繰返しにおいて各実験水準での  $F$  と試料温度のトレースから求めた計算値  $F'$  の差の二乗和

$$S = \sum (F - F')^2 \dots \dots \dots (8)$$

が極小となるか所与の値を下回るまで繰り返す。この方

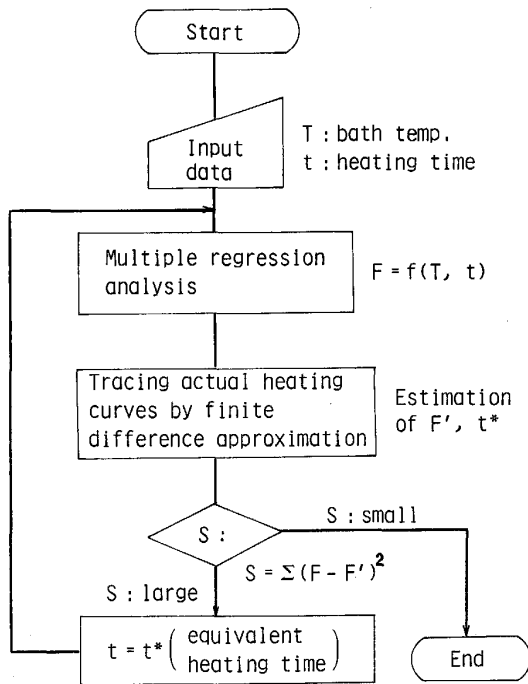


Fig. 5. The flow-chart of correction of experimental equations.

法により、最初の測定値に大きな誤差が含まれるか、合金化の挙動が前述の仮定に従わない場合を除き  $S$  を低減できる。ただし、設定した数式のモデルは近似式であるため繰返し数を増やしても 0 に収束するものではない。

以上の方法で恒温実験式の推定が可能なることをシミュレーションでの例により示す。Fig. 6A は仮想の恒温合金化挙動を示すもので(4)式の間数型を仮定している。このような恒温合金化挙動を示す素材を Fig. 6B のヒートパターンで加熱したと仮定する。この時の処理時間と皮膜の Fe 量の関係は Fig. 6C の形になることが差分近似で計算される。Fig. 6C は Fig. 6A と比べるとかなり異なるが、現実の実験値として得られるのはこの Fig. 6C の曲線上の値である。仮に Fig. 6C の●印を実験点とし、これを上述の方法で処理すると 5 回の計算処理で Fig. 6D の補正合金化時間と皮膜中の Fe 量の関係が得られる。この結果は Fig. 6A での仮想した元の合金化挙動をかなりの程度近似していると思われる。すなわち、昇温時間の影響のある不完全な回帰実験式を用いて恒温実験式を推定することがある程度可能であると考えられる。

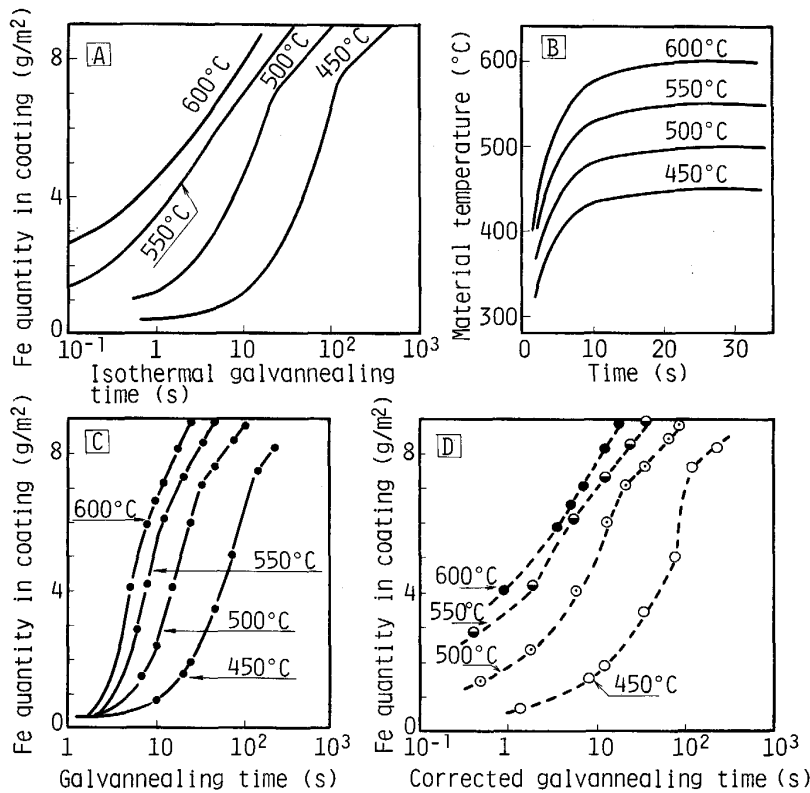
この補正法によって得られた供試材 A の合金化曲線を  $F$  対時間の関係として Fig. 7 に皮膜中 Fe 量対時間の関係として Fig. 8 に示す。同様に供試材 B について実験ままと補正を施した場合を比較して皮膜中 Fe 量対時間の関係として Fig. 9 に示す。当然ではあるが合金化温度の高い場合短時間でかなり合金化が進行しているものと推定される。

3.3 補正実験式の妥当性

この補正法によって得られた実験式の妥当性を別途検証した。供試材 A を用いて各種の加熱履歴により合金化処理を施し実測の皮膜中 Fe 量と計算によって求めた合金化度の対応性を調査した。Fig. 10 a) に実験した温度履歴の数例を示す。計算による合金化度の推定に当たっては 3.2.1 に記載の差分法を適用した。Fig. 10 b), c) は実測値と計算値の対応性を示し、Fig. 10 b) は補正前の実験式を用いた結果を Fig. 10 c) は補正後の実験式を用いた結果を示す。補正前の結果においては図中の A, B, D 等の高温短時間の加熱履歴材に対する誤差がかなり大きい。補正後の実験式を用いた場合にはこれらの誤差が減少し実測値との一致性がかなり高くなっていると言える。

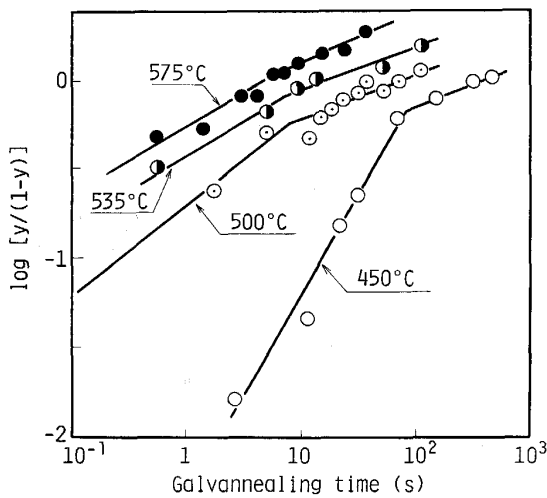
ここに示した実測値との対応性の検証の結果からみて前述の実験回帰式の修正方法がある程度妥当なものと思われる。

この補正方法に基づいて供試材 C, D についても恒



A: Imaginary isothermal alloying curves  
 B: An example of actual time dependence of material  
 C: Fe quantity vs. time plots obtained from incomplete isothermal heat-treatments shown in Fig. B, Fig. C was computed by means of finite difference approximation based on Fig. A  
 D: Alloying curves adjusted according to the combination of multiple regression analysis and finite difference approximation

Fig. 6. Simulation of correction of experimental equations obtained from incomplete isothermal experiments which involve a heating-up period.



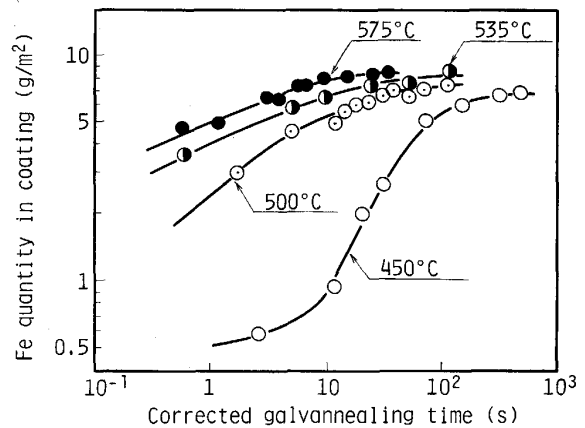
Used material: A Zn coating weight: 40 g/m<sup>2</sup>

Fig. 7. Adjusted linear plots between  $\log [y/(1-y)]$  and  $\log t$  for the same set of samples shown in Fig. 2.

温状態での合金化挙動を推定し、A~Dの供試材について恒温合金化処理における皮膜のFe富化の状況をT.T.T.曲線としてFig. 11に示した。この結果から合金化所要時間の素材による差は対数尺度においては合金化温度の高い方が大きくなると考えられた。

#### 4. 考 察

Alを含む465°Cの溶融Zn中での金属間化合物の形



Used material: A Zn coating weight: 40 g/m<sup>2</sup>

Fig. 8. Adjusted time and temperature dependence of Fe quantity for the same set of samples shown in Fig. 1.

成に関する速度論的な解析に関しては山口ら<sup>9)</sup>によって詳細が既に報告されており、合金層中へのFe富化挙動の反応時間依存性はZn浴中のAl濃度によって大きく変化することが示されている。すなわち、Feの富化挙動が放物線則に従うのはAl濃度が0.03%以下の限られた範囲に限定されており、0.06~0.09%では直線則に従う変化をまた0.12~0.2%では逆対数則から自触反応へ遷移する複雑な時間依存性を示すとされている。

今回の結果について、たとえばFig. 8あるいはFig. 9-Bの補正した時間軸で見ると、450°Cでの変化は山口

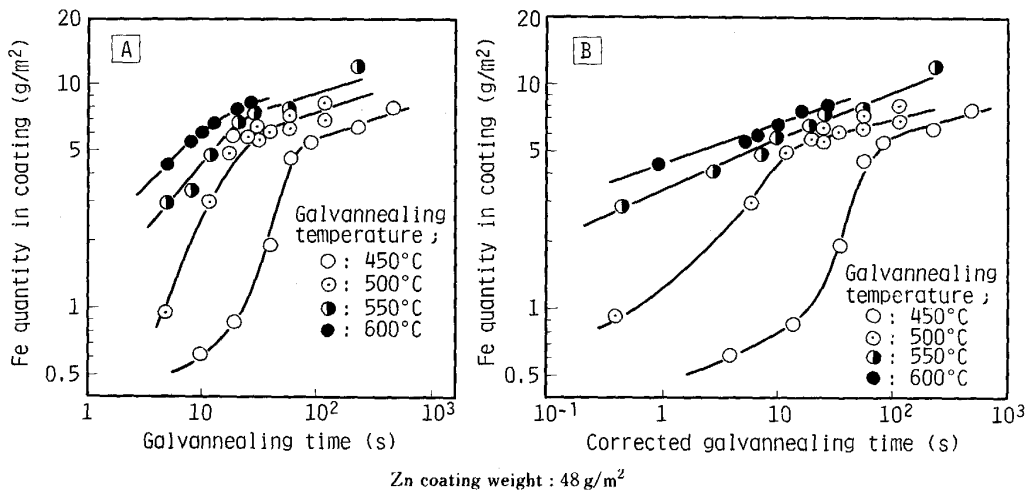


Fig. 9. The original (A) and the adjusted (B) Fe quantity in coating vs. time plots for the material B.

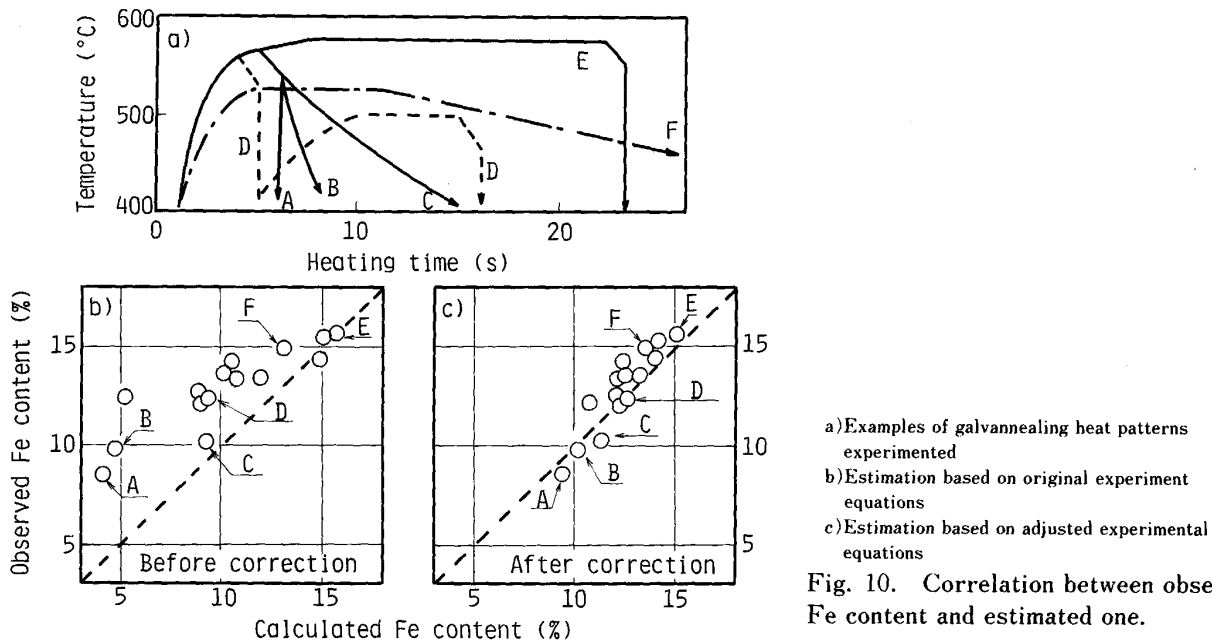


Fig. 10. Correlation between observed Fe content and estimated one.

ら<sup>9)</sup>の結果に類似しており皮膜中の Fe 量が  $1 \text{ g/m}^2$  以下の範囲では逆対数則的な変化を、またその後  $5 \text{ g/m}^2$  程度までは直線則ないし自触反応的な変化を示す。逆対数則的な変化の時間範囲が比較的に短いのは、Zn 融液が有限なため Al の補給が急速に低下する結果であると考えられる。1~5  $\text{g/m}^2$  の勾配の大きい部分は自触反応と考えるほどの大きな勾配ではないが、皮膜の Al 濃度が高ければ自触反応的な変化を示すものと思われる。合金化温度が  $500^\circ\text{C}$  の場合には 1~5  $\text{g/m}^2$  の範囲では放物線則に近い時間依存性が現れる。合金化温度の上昇により合金化初期から  $\delta_1$  相が形成されやすくなるが、 $\delta_1$  相は  $\delta$  相と異なり均一な層状の形態をとりやすいため拡散障壁としての効果が現れたものと考えられる。550°C 以上の条件については、皮膜中 Fe 量の少ないところは別にして 3~5  $\text{g/m}^2$  の範囲の勾配は放物線則よりもさ

らに小さく、見かけ上逆対数則に近い時間依存性を示す。550°C (状態図では  $530^\circ\text{C}$ ) 以上の合金化温度では合金化の進行は初期には  $\delta_1$  相のみが成長すると考えられる。若松ら<sup>7)</sup>によると  $\delta_1$  相中の Zn の拡散係数は 9.5~10.5 wt% で極小値をとることが知られており合金化過程で  $\delta_1$  相の組成的な変化を生じれば放物線則に従うはずの変化が見かけ上、逆対数則的な時間依存性を示すことも考えられよう。このように考えた場合、合金化温度の上昇による合金化機構の変化は、山口ら<sup>9)</sup>の溶融めっき浸漬過程の合金相成長機構における Zn 中 Al 濃度の低下による変化と類似の変化を示すと言えよう。ただ、550°C 以上の熱処理温度では、合金化の初期反応はほとんどその昇温過程の 550°C 以下の温度領域で生じるため、この範囲の反応機構についてはあいまいさが残る。

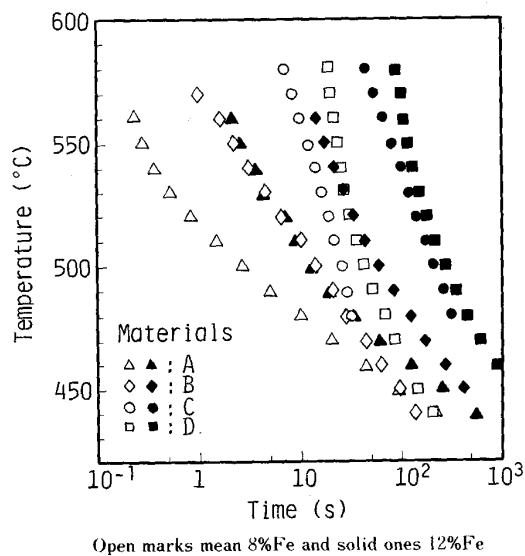


Fig. 11. Estimated T.T.T. diagram of galvannealing process.

以上の結果は、皮膜中の Al の含有量が今回の供試材の A~D の程度の場合、合金化温度が 450°C 程度の低い領域では溶融めっきの浸漬過程と同様に Al-rich 相による Fe-Zn 反応の潜伏時間が存在するが、500°C 以上ではそれがほとんど存在しないことを意味すると思われる。潜伏期間の原因が Al-rich な Fe-Zn-Al 相 (たとえば Al-bearing  $\delta_1$  相<sup>12)</sup>) でありこれが温度の上昇とともに成長速度を増すと仮定すれば、温度の高い場合急速に液相の Al が欠乏し Al-rich 相は極めて短時間のうちに消失すると考えられる。

なお、SMITH ら<sup>10)</sup> は Zn 中の Al 濃度が高い場合 (~0.17%) には 540°C、および 630°C で所要合金化時間の極大化が生じるとしており、それぞれ  $\delta_1$  相の消失に起因すると説明されている。しかし、SMITH ら<sup>10)</sup> らの報告においても Al 濃度が 0.13% 以下あるいは膜厚が 10  $\mu\text{m}$  以下の場合には極大化は認められず、膜厚が 10  $\mu\text{m}$  以下、Al 濃度が 0.13% 以下の実用的な条件においては温度上昇により合金化速度が増すと見なしても大きな誤差はないと考えられる。

本報においては、合金化過程における皮膜中の Fe 富化挙動の実験式表現として Austin-Ricketts 式を用いたが、Johnson-Mehl 式<sup>11)</sup> を用いても同様に合金化が完了する前後において直線の勾配が変化する。いずれにしても、合金化処理前に  $\delta_1$  相や  $\zeta$  相が存在する状態である限りにおいては皮膜の Fe 富化過程は二つの直線で近似される。ただし今回の対象はめっき時の皮膜中 Fe 量  $[\text{Fe}]_0$  が 0.3~0.5 g/m<sup>2</sup> の場合であり、めっき時の合金層中の Fe 量がかなり多い場合には当然モデルからの乖離が大きくなる。

Zn 溶湯中の Al 濃度の高い Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> が形成する系では二つの直線を用いた近似が不可能であり、さらに複雑なモデルが必要になるが、この理由は Fe-Zn 合金相の形成までに大きな潜伏時間を要するためと考えられる。なお、 $\delta_1$  や  $\zeta$  相が形成される範囲の Al の影響に関しては本報では詳細に触れることはできないがその影響は合金化前半の直線表示式(4)の定数項  $e$  に現れる。しかし、Fig. 4 の結果でも明らかなように屈曲点以降の合金化挙動に対して Al の影響はほとんど認められない。すなわち、Al の影響は合金化初期の反応に影響するのみで合金化完了以降の Fe の富化に対しては影響しないと思われる。

## 5. 結 言

1) 薄板の溶融亜鉛めっきの合金化処理における恒温過程での皮膜中への Fe 富化過程を昇温過程を含む恒温実験としては不完全な実験結果から回帰分析と差分法を併用して補正し推定する方法を提案した。

2) この推定方法による計算値は各種の加熱履歴で合金化処理した場合の実測値とかなり良好な一致性が得られた。

3) めっき皮膜中への Fe の富化挙動は、合金化処理前の皮膜中合金相として  $\zeta$  相もしくは  $\delta_1$  相を含む系である場合、二つの Austin-Ricketts 式型の実験式を用いて近似できると考えられる。

4) 本推定法から合金化完了までの合金化機構を考察した。その結果、450°C では逆対数則から直線的または自触反応に変化するが、合金化温度の上昇とともに放物線則に近い挙動を示すものと推定した。

## 文 献

- 1) Y. NUMAKURA, T. HONDA and T. HADA: Second International Conference on Zinc Coated Steel Sheet, Italy, SC4/1 (1988) [Zinc Development Association]
- 2) A. YASUDA, H. KOMURA and K. YAMATO: Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels, ed. by L. ALLEGRA (1988), p. 45 [ASM]
- 3) T. NAKAMORI and A. SHIBUYA: Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels, ed. by L. ALLEGRA (1988), p. 135 [ASM]
- 4) 中森俊夫, 澁谷敦義: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 655
- 5) 中森俊夫, 澁谷敦義: 鉄と鋼, 72 (1986), S449
- 6) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1808
- 7) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 807
- 8) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 131
- 9) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1160
- 10) H. SMITH and W. BATZ: J. Iron Steel Inst., 210 (1972), p. 895
- 11) J. バーク: 金属相変態速度論入門 (1972), p. 47 [共立出版]
- 12) M. ŮREDIČEK and J. S. KIRKALDY: Z. Metallkd., 64 (1973), p. 419