

# 733～818Kにおける鉄と鉛—亜鉛融液との反応拡散

若松 良徳\*・梶本 弘人\*<sup>2</sup>・山根 政博\*・大西 正巳\*・下崎 敏唯\*<sup>3</sup>

Reaction Diffusion between Iron and Pb-Zn Melt at 733 to 818K

Yoshinori WAKAMATSU, Hirohito MASUMOTO, Masahiro YAMANE, Masami ONISHI and Toshitada SHIMOZAKI

**Synopsis :** Pure Fe specimens were annealed in pure Zn and binary Pb-Zn melts at temperatures between 733 and 818K for various times. The kinetics of the reaction diffusion between the specimen and the melt was examined. In the case of the pure Zn melt, the  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ , compact  $\delta_1$  and palisade  $\delta_1$  phases were formed between the Fe specimen and the melt at temperatures higher than 778K, and the  $\zeta$  phase as well as these four intermetallic phases was observed at temperatures lower than 768K. In the case of the binary Pb-Zn melt, however, the formation of the intermetallic phases with high zinc concentrations was inhibited with decreasing zinc content of the melt. At temperatures between 778 and 808K, fragmentation of the palisade  $\delta_1$  phase occurred during the annealing in the Pb-Zn melt with zinc content higher than 40 mass%.

**Key words :** Iron ; lead zinc melt ; reaction diffusion ; fragmentary  $\delta_1$  ; Kirkendall effect.

## 1. 緒言

アルミニウム含有量が0.05mass%以下の亜鉛浴を用いた鉄鋼の溶融亜鉛めっきにおける合金層形成反応については、亜鉛融液による鉄の腐食反応とみなし得るので、合金層やドロスの形成、さらには亜鉛融液への溶解などに費やされる鉄の総量、すなわちiron loss(鉄溶食量)<sup>2)</sup>が反応速度のパラメータとして用いられてきた。Fe溶食量の浸漬時間依存性については多くの研究があり、約770K以下および約800K以上の温度で放物線則に従い、770～800Kの温度範囲で直線則に従う<sup>2-5)</sup>ことが知られている。特定の温度範囲でFe溶食量が直線則に従う原因については、その温度範囲では合金層の表面に $\zeta$ 層が形成されず、 $\delta_1$ 層が融液によって破碎されるので、そのためである<sup>3,6)</sup>と考えられている。

著者らは先に<sup>7)</sup>、PbがFeと反応せず、Pb融液にFeがほとんど溶解しないことに着目して、Pb-Zn融液中におけるFeの合金層形成反応をZnの融点以下の温度について調べた。その結果、Zn過飽和融液中ではFe-Zn拡散対の場合とほぼ同様の組織を有するFe-Zn合金層が形成することを見出した。さらに、Znの融点以下のBi-Zn融液中におけるFeの合金層形成反応<sup>8)</sup>については、融液中のZn濃度を変えることによってFe-Zn系のあらゆる合金相を合金層の表面に形成させ得ることを見出した。また、この方法で形成した $\delta_1$ 層はBi-Zn融液に接しても破碎されないという興味深い結果を得た。

$\delta_1$ 層の融液による破碎は多量のドロスの発生と激しいFe

素地の損耗を招くので、上述のZn浴による溶融亜鉛めっきでは、浴温が直線則領域に入らないように、温度管理が行われている。また、Siを0.3～3 mass%含有する鋼の場合は、直線則領域に限らず、Znの融点以上の温度で $\delta_1$ 層が破碎される<sup>2,9)</sup>ことも知られている。 $\delta_1$ 層のZn融液による破碎について、その原因や機構を明らかにすることは実用的にも意義があると考えられるので、本研究では直線則付近の温度におけるFeとPb-Zn融液との合金層形成反応を調べた。

## 2. 実験方法

既報<sup>7)</sup>と同じ化学組成を有する純度99.9mass%、厚さ2 mmの冷間圧延純Fe板を8 mm×8 mmの寸法に切断し、表面を鏡面に研磨した後、脱脂してFe試料とした。Pb-Zn融液は純度がともに99.9mass%のPb塊とZn塊を用いて作製し、全量を約15gとして、Zn含有量を1～98mass%(以後、単に%と記す)の範囲で種々変えた。また、比較のために純Zn融液についても実験した。

Fe試料を融液中で加熱する際は、既報<sup>7)</sup>と同様に内部を真空( $10^{-3}$ Pa)にした内径14mm、長さ130～150mmの石英カプセルを使用した。まず、下からZnおよびPb試料、中空石英管ならびにFe試料の順にこれらを挿入した石英カプセルを加熱してPb試料とZn試料を溶解させた後、カプセルの天と地を逆にする、Fe試料が落下した融液に浸されるので、加熱はこの状態で行った。温度は733～818K、時間は0.4～10

平成7年8月3日受付 平成7年9月25日受理 (Received on Aug. 3, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

\* 九州工業大学工学部 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

\* 2 九州工業大学大学院生 (現:住友金属工業(株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\* 3 九州工業大学機器分析センター (Center for Instrumental Analysis, Kyushu Institute of Technology)

ksの範囲とし、Pb試料とZn試料を溶解させるための加熱も上記と同じ温度で1.2ks行った。加熱後は再びカプセルを元の状態に戻して融液からFe試料を取り出し、そのまま水中に浸漬して冷却した。

上記の加熱温度ではPb融液中のZnおよびZn融液中のPbの溶解度がいずれも5%にも満たない<sup>10)</sup>ので、Zn含有量が5~95%の範囲の融液は高Pb濃度融液と高Zn濃度融液の2相に分離する。そこで、Zn含有量が5~95%の範囲の融液を実験に供する際は、なるべく高Pb濃度融液にFe試料が漬かるようにした。すなわち、比重の関係で高Pb濃度融液が下層を占めるので、中空石英管でFe試料をカプセルの端部に固定した。また、重力偏析によって融液中のZn濃度が不均一になる可能性があるため、加熱中は毎分90回、カプセルを上下方向に約20mm振動させた。

加熱後のFe試料については、8mm×8mmの面の中央を垂直に切断し、断面における合金層の組織と厚さを光学顕微鏡で調べた。組織観察のための腐食液にはHNO<sub>3</sub>が3vol%のナイトール溶液を用い、厚さは接眼マイクロメータで測定した。また、一部の試料については、合金層の断面におけるFe、ZnおよびPbの濃度をX線マイクロアナライザ(EPMA)で調べた。なお、FeK $\alpha$ 線の相対強度 $R$ をFe濃度 $W$ (%)に変換する際には、標準試料から得た下式<sup>7)</sup>を使用した。

$$W = -39.96 \times R^3 + 68.92 \times R^2 + 70.7R + 0.33 \dots (1)$$

ただし、 $R$ は純Feを1としたときの値である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 合金層の組織

Fig. 1は融液のZn含有量を種々変えて、通常の溶融Znめっき温度の733Kで3.6ks加熱したFe試料断面の光学顕微鏡

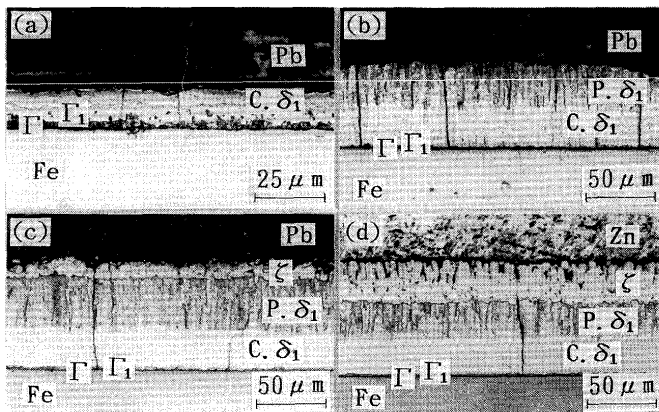


Fig. 1. Photomicrographs of cross sections of the Fe specimens annealed in binary Pb-Zn melts at 733 K for 3.6 ks. The zinc contents of the melts are (a)1, (b)2, (c)30 and (d)100 mass%.

組織を示す。いずれも下部がFe素地であり、中央の帯状の箇所が合金層である。(a)~(c)および(d)の合金層の上部には、それぞれ試料を取り出すときに付着した高Pb濃度および純Zn融液の凝固層が存在している。PbとZnは互いに固溶できないので、高Pb濃度融液の凝固層中には凝固時に晶出したZnが少量存在しているが、ここでは高Pb濃度融液の凝固層をPbとして示した。(d)の合金層のうち、Znに接した柱状組織を有する層は $\zeta$ 相であり、 $\zeta$ 層に隣接した柵状組織を有する層とその下部の無地組織を有する層はそれぞれpalisadeおよびcompactと称される $\delta_1$ 相である。palisade $\delta_1$ (P. $\delta_1$ )層とcompact $\delta_1$ (C. $\delta_1$ )層については、組織だけでなく、微小硬さや濃度も違うので、異種相であるとする見解<sup>11)</sup>も存在するが、X線回折の結果から同一相<sup>12,13)</sup>であるとみなされている。(d)では倍率が低いため識別が容易ではないが、C. $\delta_1$ 層とFe素地との間に層状の $\Gamma_1$ および $\Gamma$ 相が形成されている。融液のZn含有量が30%の(c)の場合も、 $\Gamma$ 、 $\Gamma_1$ 、C. $\delta_1$ 、P. $\delta_1$ および $\zeta$ の5層で合金層が構成されているが、(d)と比べて $\zeta$ 層の厚さが薄く、Zn含有量が2%の(b)の合金層中には $\zeta$ 層が認められない。Zn含有量が1%の(a)では、P. $\delta_1$ 層が消失してC. $\delta_1$ 層の厚さが薄くなり、 $\Gamma_1$ 層と $\Gamma$ 層の厚さがかなり厚くなっている。

Fig. 2は778K、3.6ksの加熱で形成した合金層断面の顕微鏡組織を示す。融液のZn含有量が2%の(a)では $\Gamma$ 、 $\Gamma_1$ およびC. $\delta_1$ の3層、30%の(b)ではこれらの3層にP. $\delta_1$ を加えた4層からなる合金層が形成されている。これらの(a)と(b)の組織はそれぞれFig. 1(a)および(b)に示した合金層とほぼ同じである。融液のZn含有量が50%の(c)と100%の(d)の合金層も(b)と同様に $\Gamma$ 、 $\Gamma_1$ 、C. $\delta_1$ およびP. $\delta_1$ の4層で構成されているが、P. $\delta_1$ 層がC. $\delta_1$ 層側の一部を除いて粒状に破碎されている。破碎箇所の先端は必ずしも鮮明でないが、Fe素地からの距離が(c)では10~20 $\mu$ m付近、(d)では40~50 $\mu$ m付

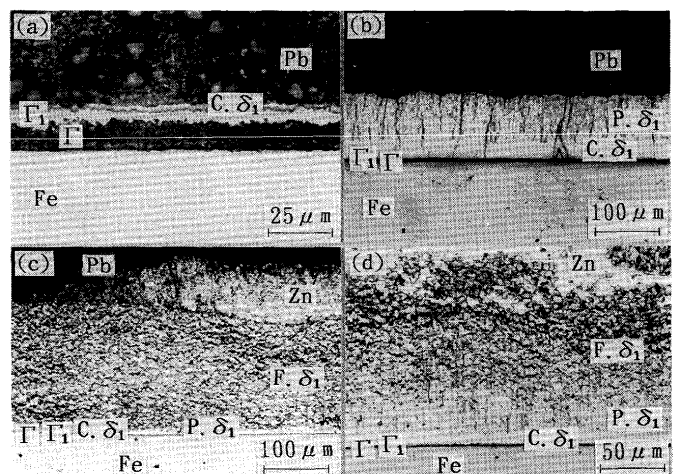


Fig. 2. Photomicrographs of cross sections of the Fe specimens annealed in binary Pb-Zn melts at 778 K for 3.6 ks. The zinc contents of the melts are (a)2, (b)30, (c)50 and (d)100 mass%.

近に位置しているものと考えられる。P. $\delta_1$ 層の未破碎領域の厚さが(c)よりも(d)の方が厚い理由については、前述した融液の濃度を均一にするための攪拌操作を(d)の場合は行っていないので、おそらくそのためである。なお、P. $\delta_1$ 層の破碎領域については、 $\delta_1$ 粒間にZn融液が侵入しているため、通常fragmentary $\delta_1$  (F. $\delta_1$ )層<sup>2,3)</sup>と称され、未破碎領域と区別されているので、ここでもそのように称し、両者を区別することにする。

Fig. 3は加熱温度が818Kのときの合金層断面の顕微鏡組織を示す。818Kでは(d)に見られるように、純Zn融液についても比較的健全な合金層が得られた。P. $\delta_1$ 層上部の比較的狭い領域では、 $\delta_1$ 相の形態は粒状となっている。また、 $\delta_1$ 粒は粒が比較的大きく、部分的ではあるがP. $\delta_1$ 層までつながっているように見えるものもかなりある。818Kでは、すくなくとも典型的なF. $\delta_1$ 層の形成は認められない。(d)と同様の組織は830Kにおいても出現する<sup>2,5)</sup>ことが知られている。

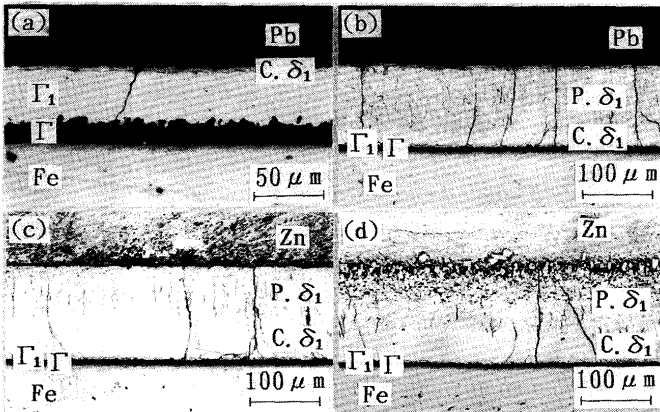


Fig. 3. Photomicrographs of cross sections of the Fe specimens annealed in binary Pb-Zn melts at 818 K for 3.6 ks. The zinc contents of the melts are (a)3, (b)20, (c)60 and (d)100 mass%.

Fig. 4は縦軸に加熱温度 $T$ 、横軸に融液のZn含有量 $C_L$ の対数をとって、形成した合金層の組織を分類したものである。Zn含有量を対数で示した理由はZn含有量の少ない範囲を拡大するためであり、Zn含有量が少ないために合金層の形成が認められなかった範囲は×印で示した。破線と点線はそれぞれPb融液中のZnおよびZn融液中のPbの溶解度曲線<sup>10)</sup>である。これより、F. $\delta_1$ 層が出現するのは温度がおよそ780~810Kの範囲で、融液のZn含有量が約40%以上のときに限られることがわかる。

### 3.2 合金層の厚さ

Fig. 5は種々の温度で3.6ks加熱したFe試料について、合金層全体の厚さ $W$ と融液のZn含有量 $C_L$ の対数との関係を示す。F. $\delta_1$ 層はFe素地に密着しておらず、厚さ測定の再現性も乏しかった。そこで、合金層の厚さはF. $\delta_1$ 層を除外した値を示した。合金層の厚さは、 $\zeta$ 層が形成された733Kを除くと、融液のZn含有量が1~7%の範囲においてZn含有量の増加とともに増大し、7~30%でほぼ一定となっている。7%というZn含有量は高Pb濃度融液中におけるZnの溶解度である2~4%よりも多少大きな値であるが、7%以上のZn含有量で合金層の厚さがほぼ一定になったのは、Fe試料表面に接した高Pb濃度融液のZn濃度が溶解度に達したためであると考えられる。黒塗りの記号で示した778~808Kの温度に共通して認められるZn含有量が30~50%の範囲における合金層の厚さの減少はF. $\delta_1$ 層の出現に基づく。F. $\delta_1$ 層出現後の合金層の厚さは778Kあるいは788Kが最も薄く、798および808Kの順に厚い。

Fig. 6は融液のZn含有量を3および20%一定として、778Kで加熱したときの合金層の厚さ $W$ と加熱時間 $t$ の平方根との関係を示す。いずれの場合も、両者の間には原点を通る直線関係が認められるので、いわゆる放物線則が成立していることがわかる。したがって、F. $\delta_1$ 層が出現しないときの

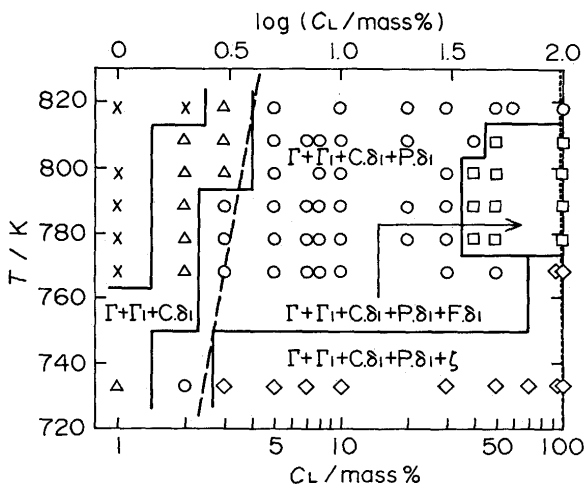


Fig. 4. Microstructures of the reaction layer in the Fe specimens annealed for 3.6 ks at various temperatures  $T$  and zinc contents  $C_L$  of binary Pb-Zn melts.

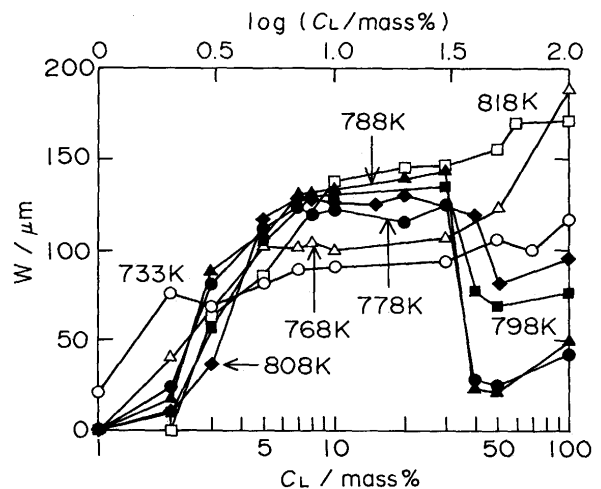


Fig. 5. Relationship between the thickness  $W$  of the reaction layer and the zinc content  $C_L$  of binary Pb-Zn melt for the Fe specimens annealed for 3.6 ks at various temperatures.

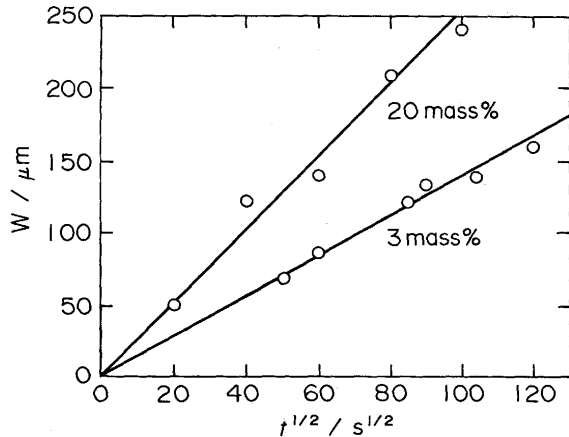


Fig. 6. Relationship between the thickness  $W$  of the reaction layer and the annealing time  $t$  for the Fe specimens annealed in the Pb-3mass%Zn and Pb-20mass%Zn melts at 778 K for 3.6 ks.

合金層の成長は原子の拡散過程によって律速されているものと考えられる。

### 3.3 合金層の濃度

Fig. 7はEPMAで求めた $\delta_1$ 層の $\Gamma_1$ 層側界面 $\delta_1/\Gamma_1$ および融液側界面 $\delta_1/L$ のFe濃度 $C_s$ と融液のZn含有量 $C_L$ との関係を示す。矢印で示した範囲は $\delta_1$ 相の平衡組成範囲<sup>14)</sup>である。このうち、融液側の平衡境界組成については、温度依存性が存在しない803K以下の値を示した。形成した $\delta_1$ 層の $\Gamma_1$ 層側界面のFe濃度は、平衡境界組成よりも1%程度高いが、融液のZn含有量や加熱温度に依存せず、ほぼ一定となっている。融液側界面のFe濃度が2~7%の範囲において融液のZn含有量の増加に伴って低下するのは、合金層に接した融液中のZnの化学ポテンシャルの増加に起因しているものと考えられる。すなわち、合金層と融液との界面ではFe-Zn-Pb三元系における平衡関係がほぼ成立し、合金層の表面には融液中のZnの化学ポテンシャルに見合った濃度を有する合金相が形成される<sup>9)</sup>。F. $\delta_1$ 層が出現した778Kと788KのZn含有量が40%以上の範囲の融液側界面のFe濃度について、平衡境界組成よりも若干低い値が得られているのは、 $\delta_1$ 粒間に侵入したZnと一緒に測定されているためである。P. $\delta_1$ 層のF. $\delta_1$ 層との境界近傍におけるFe濃度については、 $\delta_1$ 相のZn側平衡境界組成に近い値が得られた。なお、788K以下の3温度に比べて818Kにおける融液側界面のFe濃度が若干高いのは、融液側の平衡境界組成が高いことに起因するものと考えられる。

Fig. 8はF. $\delta_1$ 層が出現した加熱温度が788Kで、融液のZn含有量98%に対するEPMAによる合金層断面の観察結果である。(a)はFe素地近傍の組成像であり、(b)、(c)および(d)はそれぞれPb $L\alpha$ 、Zn $K\alpha$ およびFe $K\alpha$ 線を用いたX線像である。これらの結果より、(a)の組成像でコントラストの黒い領域はFe素地であり、コントラストの白い合金層中ではPbが存在していることが知られる。合金層中の黒く見える

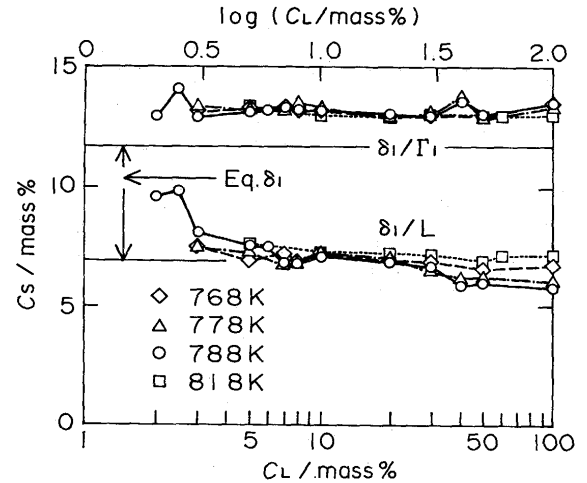


Fig. 7. Relationship between the iron concentration  $C_s$  in the  $\delta_1$  phase layer and the zinc content  $C_L$  of binary Pb-Zn melt for the Fe specimens annealed for 3.6 ks at various temperatures.

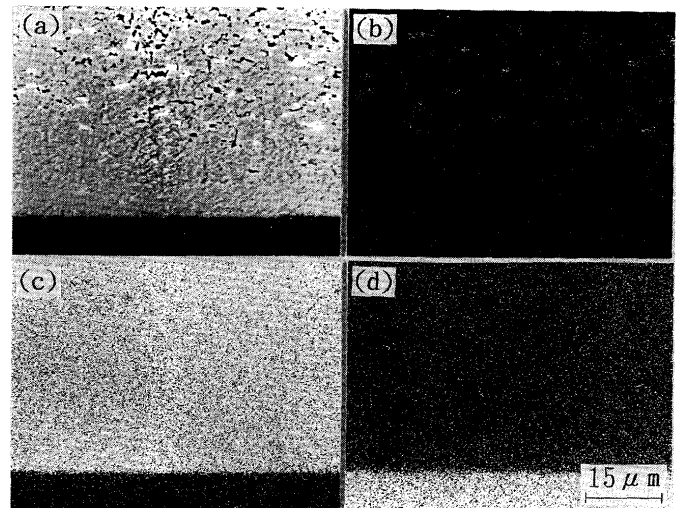


Fig. 8. (a) Backscattered electron micrograph, and X-ray images using (b) Pb- $L\alpha$ , (c) Zn- $K\alpha$  and (d) Fe- $K\alpha$  for a cross section of the Fe specimen annealed in the Pb-98mass%Zn melt at 788 K for 3.6 ks.

溝状や孔状の箇所は試料を腐食しないと現れないので、おそらくZnであり、Pbの多くはそれらに隣接して存在しているように見受けられる。Fig. 8の試料の加熱に用いたZn含有量が98%の融液は高Zn濃度融液一層として加熱時は存在していたはずであるので、これらのPbはいずれもZn融液に溶解した状態で侵入したことが考えられる。すなわち、高Zn濃度融液がなんらかの原因で出現した合金層内の亀裂を通して内部まで侵入し、そこで合金層の形成にZnが費やされた結果、Pbが取り残されて濃化した可能性が強い。

Fig. 9は加熱温度が788Kで、融液のZn含有量が50%のときに形成したF. $\delta_1$ 層のFe素地近くの断面のEPMAによる観察結果である。融液のPb含有量がFig. 8の場合よりもかな

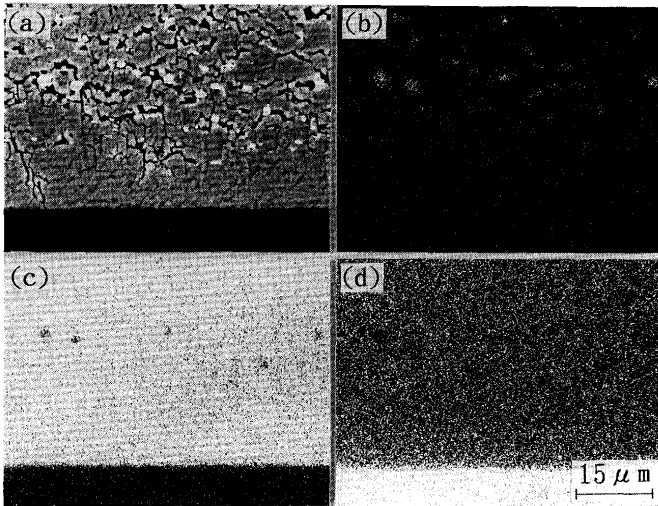


Fig. 9. (a) Backscattered electron micrograph, and X-ray images using (b) Pb- $L\alpha$ , (c) Zn- $K\alpha$  and (d) Fe- $K\alpha$  for a cross section of the Fe specimen annealed in the Pb-50mass%Zn melt at 788 K for 3.6 ks.

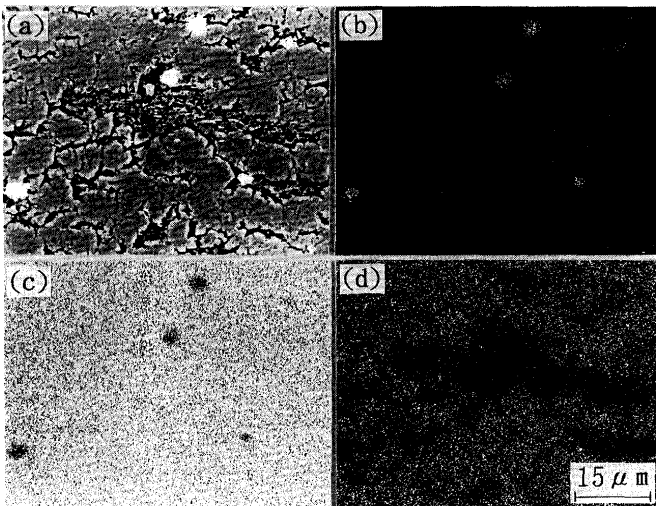


Fig. 10. (a) Backscattered electron micrograph, and X-ray images using (b) Pb- $L\alpha$ , (c) Zn- $K\alpha$  and (d) Fe- $K\alpha$  for a middle part of the F.δ₁ phase layer shown in Fig. 9.

り多いにもかかわらず、合金層中に点在しているPbの量はFig. 8とさほど変わらない。

Fig. 10はFig. 9と同じ試料のF.δ₁層の中央部を調べたときの結果である。X線像から、組成像の白く見える箇所はPbであり、その周囲にはFeがほとんど含有されていない領域が存在していることがわかる。したがって融液のZn含有量が50%の場合も、P.δ₁層の内部に侵入してF.δ₁層を形成したのは高Zn濃度融液であると考えられる。F.δ₁層が出現した試料を全て調べたが、高Pb濃度融液がF.δ₁の粒間に侵入した形跡が認められなかった。融液のZn含有量が40%以上の範囲でF.δ₁層が出現した理由については、融液のZn含有量が40%以上になると、高Zn濃度融液にFe試料が触れるようになったためであると考えられる。

## 4. 考察

Fig. 8および9に示したEPMAの組成像で興味深いのは、P.δ₁層内の亀裂がFe素地に垂直な方向のみならず、平行な方向にも生じている点である。従来、P.δ₁層の破碎機構については、Zn融液の侵入に基づく体積膨脹、すなわち合金層の表面に発生するFe素地に平行な方向の引張応力に基づく<sup>3)</sup>と考えられてきた。しかし、そのような引張応力による破碎であれば、亀裂がFe素地に平行な方向に発生する理由を説明しにくいからである。

P.δ₁層の破碎は、Zn融液の侵入に基づくことは本実験の結果からも明らかであるが、原子の拡散機構にも関係しているものと思われる。δ₁相内の相互拡散については、空孔機構に基づくZn原子の一方拡散であるとみなされるので、P.δ₁層中をZn原子がFe素地に向かって拡散すると、Zn原子に等しい量のいわゆるカーケンドール空孔が反対方向に拡散する<sup>15)</sup>ことになる。したがって、もしひび割れなどの欠陥あるいは拡散の障壁となるような結晶粒や組織の境界が途中に存在すれば、それらの箇所に空孔が集積し、さらにZn融液の侵入によって幅の広い亀裂に成長する可能性が考えられる。Fig. 8および9の組成像におけるP.δ₁層の亀裂の幅が比較的大きいのは、おそらく侵入した融液中のZn原子がP.δ₁層中に拡散するのに伴って、内部から空孔が拡散してきたためであり、Fe素地に平行な亀裂が見受けられるのも、空孔がFe素地に垂直な方向に拡散するためであると考えられる。

P.δ₁層の破碎がZn融液の侵入に基づくとすれば、770K以上の温度ではδ層が形成されないで、あらゆる温度でF.δ₁層が形成し、Fe溶食量の時間依存性が直線則に従うはずである。しかし、実際には緒言で述べたように、約800K以上の温度ではFe溶食量の時間依存性が放物線則に従い、本実験の818Kで形成した合金層にはFig. 3に示したように、典型的なF.δ₁層が認められない。直線則が約770~800Kの間の限られた温度範囲でのみ生じる理由については、上限温度である800Kがδ相の包晶温度の803K<sup>14)</sup>とほぼ一致しているため、P.δ₁層と融液との間に平衡関係が存在していないためであるとする見解<sup>9)</sup>が存在する。また、803K以上の温度ではP.δ₁が存在しないFe-Zn系平衡状態図も提案<sup>11)</sup>されているので、803K以上の温度でFe溶食量の時間依存性が放物線則に従うのは、P.δ₁層が拡散形成されないためであるとの見解<sup>6)</sup>もある。しかし、いずれの見解についても、他の研究者の同意が得られているとは言いがたい。本実験においても、818KでP.δ₁層が形成し、808KでF.δ₁層が出現するなど、上述の見解と矛盾する結果が得られた。

前述したように、カーケンドール空孔によってP.δ₁層の破碎が助長されるとすれば、800Kにおける直線則から放物線則への推移についても、カーケンドール空孔の発生量の温度変化に起因する可能性が考えられる。δ₁相の相互拡散係数

は組成依存性が著しく大きい<sup>15)</sup>ので、場合によっては高温ほど値が小さくなることもあり得る。例えば、温度が788Kから898Kに上昇すると、Zn融液と共存する $\delta_1$ 相のFe濃度は7mass%から10mass%に増加する<sup>13)</sup>が、この濃度増加に伴い相互拡散係数は約1/50に低下する<sup>15)</sup>。一方、Fe濃度が7~10mass%の範囲における上記の温度上昇に伴う相互拡散係数の増加は4~5倍程度に過ぎない。相互拡散係数が小さいほど、カーケンドール空孔の発生量が少ないので、約800K以上の温度でFe溶食量が放物線則に従う理由については、 $\delta_1$ 相の相互拡散係数の濃度依存性に基づく可能性が考えられる。

F. $\delta_1$ 層が高Zn濃度融液中で出現し、高Pb濃度融液中では出現しない理由については、両融液のZnの化学ポテンシャルが共存状態では等しいので、Znの化学ポテンシャルとは別の原因に基づくものと考えられる。例えば、F. $\delta_1$ 層はP. $\delta_1$ 層の柵状組織の境界に沿った融液の侵入によって生じるので、両融液のP. $\delta_1$ 層に対する濡れ性の違いが考えられる。また、Znが合金層の形成に費やされる結果、侵入した融液はPbが濃化するので、Zn含有量の低いことも理由としてあげられる。おそらく、両者のいずれかが原因であると考えられるが、この点については、Pb-Zn融液以外のZn合金融液についても実験を行って検討する必要があると考える。

## 5. 結論

733~818KのZnおよびPb-Zn融液中でFe試料を加熱し、その表面に形成するFe-Zn合金層の組織観察、厚さ測定および組成分析を行い、以下の結論を得た。

(1) 純Zn融液中では、温度が778K以上の場合はFe素地側から $\Gamma$ 、 $\Gamma_1$ 、C. $\delta_1$ およびP. $\delta_1$ 相の4層、768K以下の場合にはこれらの4層に $\xi$ 相を加えた5層からなる合金層が形成する。

Pb-Zn融液中では、Zn含有量が低下するとZn濃度の高い合金相の形成がしだいに抑制される。

(2) Zn含有量が約40mass%以上の融液中では、778~808Kにおいて柵状組織の粒界に沿った融液の侵入によってP. $\delta_1$ 層が破碎されたF. $\delta_1$ 層が出現する。F. $\delta_1$ 層の形成には、カーケンドール空孔も関係しているものと思われる。

(3) 778K以上の温度でF. $\delta_1$ 層が出現するのは、 $\xi$ 相が形成されないために、P. $\delta_1$ 層が融液に直接接するためである。また、808K以上の温度でF. $\delta_1$ 層が出現しないのは、同温度以上においてカーケンドール空孔の発生量が減少することに起因していると考えられる。

本研究の実験を遂行するに際し、九州工業大学生堀田和毅(現在：いすゞ自動車(株))および同大学院生吉田達哉の両氏に協力をして頂いた。両氏のご協力に深謝します。

## 文 献

- 1) C.Allen and J.Mackowiak: Corros. Sci., **3** (1963), 87.
- 2) A.A.Hershman: Proc. 8th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by Zinc Develop Association, (1969), 3.
- 3) A.A.Hershman: Proc. 7th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by Zinc Develop Association, (1967), 189.
- 4) D.Horstmann: Stahl u. Eisen, **80** (1960), 1106.
- 5) D.Horstmann and F.K.Peters: Stahl u. Eisen, **90** (1970), 1106.
- 6) P.J.Gellings: Corros. Sci., **14** (1974), 507.
- 7) 若松良徳, 榎本弘人, 下崎敏唯, 大西正己: 鉄と鋼, **80** (1994), 231.
- 8) 若松良徳, 大西正己, 下崎敏唯: 日本金属学会誌, **59** (1995), 277.
- 9) T.Gladman, B.Holmes and F.B.Pickering: J. Iron and Steel Inst., (1973), 765.
- 10) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, American Society for Metals, Ohio, (1986), 1861.
- 11) M.A.Ghoniem and K.Löhberg: Metall, **26** (1972), 1026.
- 12) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck: Z. Metallk., **67** (1976), 694.
- 13) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck: Z. Metallk., **68** (1977), 359.
- 14) O.Kubaschewski: Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 172.
- 15) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己: 日本金属学会誌, **41** (1977), 664.