

シリコン含有鋼と亜鉛融液との反応に及ぼす 無電解ニッケルめっきの影響

若松 良徳*・上本 和雄*²・山根 政博*・野口 文男*

Effect of Electroless Nickel Plating on Reaction between Silicon-containing Steels and Molten Zinc

Yoshinori WAKAMATSU, Kazuo UEMOTO, Masahiro YAMANE and Fumio NOGUCHI

Synopsis : Steel specimens containing 0.01, 0.1 and 0.6 mass% Si were coated with 1~10 μm nickel layer by means of electroless plating and then galvanized in molten Zn at 733K for various periods of time. Formation and growth kinetics of alloy layer on the surface of the specimens was examined. Ni-Zn alloy layer composed of δ , γ and γ_1 phases was formed on the surface of the electroless Ni deposit. Its thickness increased with dipping time according to a parabolic rate law. After the Ni deposit was consumed by the diffusion with molten Zn, Fe-Zn alloy layer composed of δ_1 phase or δ_1 and Γ phases appeared between steel substrate and Ni-Zn alloy layer. As Fe-Zn alloy layer grew, thickness of γ and γ_1 phase layers decreased and δ phase layer peeled off after disappearance of γ and γ_1 phase layers. Subsequently, in the case of the specimens containing 0.1 and 0.6 mass% Si, δ_1 phase layer cracked along the boundaries of palisade structure and molten Zn penetrated into the layer near the substrate, while ζ phase layer appeared on the surface of δ_1 phase layer of the specimen containing 0.01 mass% Si. The electroless Ni plating was found to be effective to prevent the abnormal structure during hot dip galvanizing of silicon-containing steels.

Key words: protective coating; hot dip galvanizing; reaction diffusion.

1. 緒言

シリコン含有鋼を溶融Znめっきすると、シリコン含有量が0.06~0.12 mass%の場合はSandelin効果¹⁾またはヤケ²⁾、0.25~2.5 mass%の場合はfragmentary δ_1 ³⁾と称される異常組織が出現する。異常組織が出現すると、合金層の内部にZn融液が侵入するため、めっき層の厚さが必要以上に厚く、また不均一になりやすい^{4,5)}。このため、Si含有鋼の溶融Znめっきについては、種々の方法が検討されてきた。例えば、短時間めっき⁶⁾、低温めっき⁶⁾、高温めっき⁷⁾、Al⁸⁾、Ni⁹⁻¹³⁾、Mn¹⁴⁾などのめっき浴への添加、Zn-Pb-Al-Sn-Mg合金浴の使用¹⁵⁾、Pb-Zn融液への予備浸漬¹⁶⁾などである。現在、これらの方法の中では、Ni添加法が最も多用されている¹³⁾。

Ni添加法は、比較的良好な組織を有する合金層が得られる反面、多量のドロスが発生する¹¹⁻¹³⁾。ドロスはFe-Ni-Zn系の微細な結晶からなり、めっき浴低温部のFe過飽和融液から晶出し、浴中のNi濃度が高いほど発生量が多い¹³⁾ことが知られている。Ni添加法におけるドロスの発生を抑制するには、浴中のNi濃度をSi含有鋼のZn融液との界面近傍だけ高くすることが望ましく、そのような方法としては、Si含有鋼にあらかじめNiめっきを施しておく方法が考えられる。そこで、本研究ではNiを無電解めっきしたSi含有鋼を純Zn融液に浸漬し、その表面における

合金層形成反応を調べた。

2. 実験方法

Si含有鋼は純度が99.999 mass% (以後%と記す)の金属Si片と99.95%の電解鉄片を真空溶解して作成した。Si濃度は0.1%と0.6%の2種類とし、比較のためにSiが0.01%の冷間圧延鋼板についても実験した。いずれも10 mm×10 mm×1 mmの寸法に切断し、表面を鏡面に研磨した後、脱脂して試料とした。冷間圧延鋼板試料、Siが0.1および0.6%の試料をそれぞれFe、Fe-0.1%SiおよびFe-0.6%Si試料と称することにする。無電解Niめっきは市販のめっき液(日本カニゼン(株)製、ブルーシューマー)を用いて行い、厚さを1, 3, 5および10 μm とした。めっき被膜中には、Pが約9%含有されている。

Znは純度が99.99%の塊状ものを一回の実験につき約20 g用いた。Zn融液に試料を浸漬する際は、既報^{17,18)}と同様に不透石英管を真空封入して得たカプセル中で行った。カプセルの内径は14 mm、長さは130~150 mmであり、内部の真空度は 5×10^{-3} Paである。まず、Zn塊を一緒に封入した中空石英管(外径10 mm、長さ約70 mm)の下、試料を上にした状態で加熱し、Zn塊を溶解した。つぎに、カプセルの天地を逆にすると、下部になった試料上にZn融液が落下するので、この状態で加熱した。加熱温度は

平成10年11月16日受付 平成11年5月31日受理 (Received on Nov. 16, 1998; Accepted on May 31, 1999)

* 九州工業大学 (Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-8550)

*² 九州工業大学大学院生 (現: 東洋鋼板(株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Toyo Kohan Co., Ltd.)

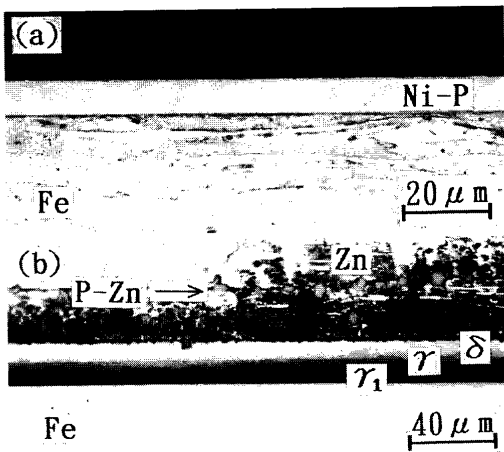


Fig. 1. Photomicrographs of cross sections of Fe specimens coated with 10 μm electroless Ni deposit (a) and then annealed in molten Zn at 733K for 600 s (b).

733Kとし、時間は60~1800sとした。所定時間の加熱後は、カプセルの天地を逆にしてZn融液から試料を取り出し、その状態でカプセルを水中に浸漬して冷却した。

加熱後の試料については、10mm \times 10mmの面の中央部を垂直に切断し、その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HNO₃が3vol%のナイトール溶液を用い、厚さの測定には接眼マイクロメータを使用した。

3. 結果および考察

3.1 Niめっき層とZn融液との反応

無電解Niめっきを10 μm 施したFe試料断面の顕微鏡組織をFig. 1(a)に示す。上部の黒く見える箇所は試料の埋込みに用いた樹脂であり、下部の試料表面には厚さが均一なNiめっき層(Ni-P層)が形成されている。Fig. 1(b)はNiめっきを同じく10 μm 施した後、733KのZn融液中で600s加熱したFe試料断面の組織である。試料表面には厚さが20 μm 程度の合金層が形成され、その上部にはZnが付着している。EPMAによる濃度分析の結果、合金層とFe素地との間にはNiめっき層が数 μm 程度残存し、合金層中にはNi-Zn系の合金相が3相形成されていること、それらは状態図¹⁹⁾記載の濃度との比較から δ (NiZn₈)、 γ (Ni₅Zn₂₁)および γ_1 (NiZn₃)であることがわかった。合金層中の白く見える上側の層が δ 相であり、黒く見える下側の層の上半分が γ 相、下半分が γ_1 相である。矢印を付したZn層中の粒状物はP-Zn化合物であり、P-Zn化合物と合金層との間の黒く見える領域ではPが少量検出された。

Fig. 2(a)と(b)はそれぞれFig. 1(a)と(b)に示した試料の断面におけるFe, Ni, PおよびZnの濃度をEPMAで線分析した結果であり、Pについては10倍に拡大している。(a)からNiめっき層中にはPが存在していること、Niめっき層は

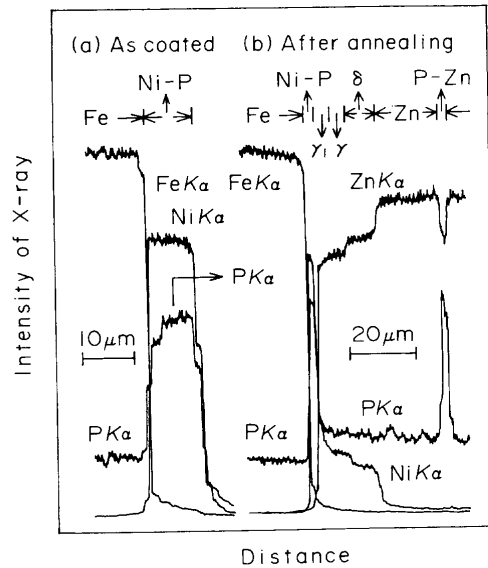


Fig. 2. EPMA line analysis for cross sections of the same specimens as shown in Fig. 1.

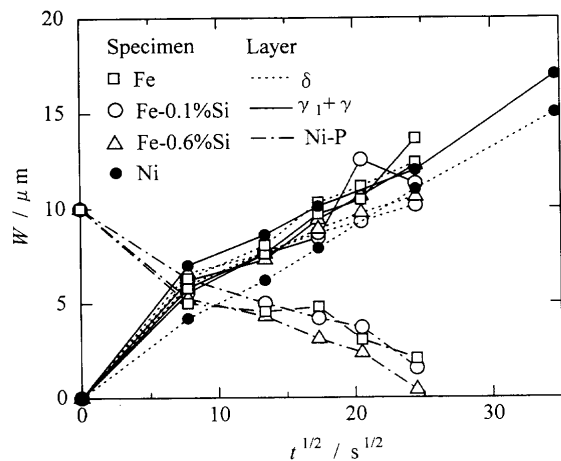


Fig. 3. Relationship between square root of annealing time t in molten Zn at 733K and layer thickness W of δ and $\gamma_1+\gamma$ phases and Ni deposit for Ni specimen and Fe, Fe-0.1mass%Si and Fe-0.6mass%Si specimens coated with 10 μm electroless Ni deposit.

溶融Znと反応後の(b)試料にも存在し、Niめっき層とFe試料との間には拡散を生じていないことがわかる。線分析曲線では γ_1 層と γ 層の境界が明瞭でないため、両層の厚さがほぼ等しいとして両層中央部のNi濃度をZAF補正によって求めたところ、それぞれ21%と17%の値が得られ、同じく δ 層については12%の値が得られた。各層の厚さを考慮すると、Ni-Zn合金層全体としてのNi濃度の平均値はおよそ16%と見積もられる。

Fig. 3はNiを10 μm めっきした試料について、Zn融液中における加熱時間 t の平方根とNi-Zn合金相およびNiめっき層の厚さ W との関係を示す。Fe, Fe-0.1%SiおよびFe-0.6%Si試料の他に純Ni試料についての結果も併記し、 γ_1 層と γ 層については、厚さが薄く、顕微鏡で識別しにくいこともあって両層の合計厚さを示した。 $\gamma_1+\gamma$ および δ

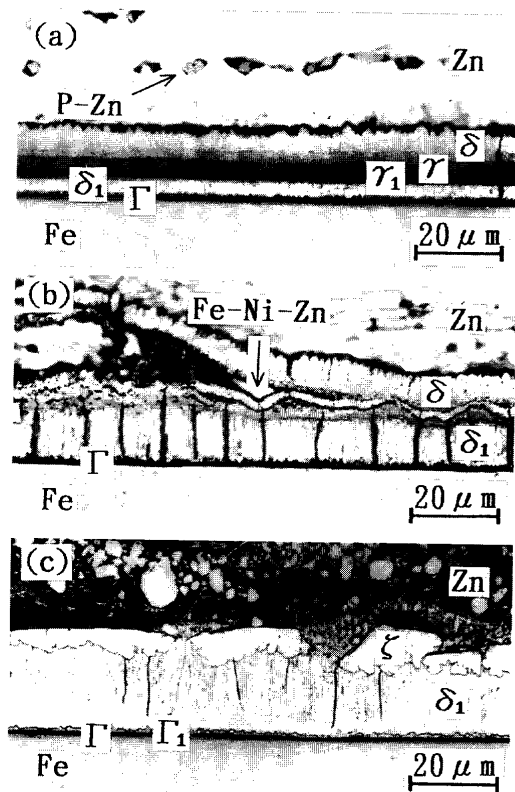


Fig. 4. Photomicrographs of cross sections of Fe specimens coated with 5 μm electroless Ni deposit and then annealed in molten Zn at 733K for 420 s (a), 600 s (b) and 1800 s (c).

層の厚さは加熱時間の平方根にほぼ比例して増大し、それに伴ってNiめっき層の厚さが減少している。また、それらの結果には試料のSi含有量の影響がほとんど見られず、Ni試料についてもNiめっきを施した試料とほぼ同様の結果が得られている。おそらく、Ni-Zn合金層の成長は拡散によって律速され、Niめっき層中のPはそれらの拡散にほとんど影響を及ぼしていないものと考えられる。

Fig. 3の結果から、厚さ10 μm のNiめっき層は約800sの加熱時間で消失し、その時点の合金層全体の厚さは25 μm 程度と見積もられる。Niめっき層中のNi濃度は約90%であるので、Niめっき層中のNiの全量が合金層に変わったとすれば、合金層全体のNi濃度の平均値は約36%になることをこれらの厚さは示している。厳密には、密度を考慮しなければならないので、この計算値は必ずしも正確とは言えないが、前述のNi濃度の測定値と比べて著しく大きい。したがって、Niめっき層中のNiはNi-Zn合金層を形成するだけでなく、Ni-Zn合金層を介してZn融液中にも溶解しているものと考えられる。

3.2 Niめっき層消失後の反応

Fig. 4はNiを5 μm めっきしたFe試料について、Niめっき層消失後の試料断面における組織変化を示す。加熱時間が420sの(a)の試料素地上に見られる厚さが5 μm 程度の白い層はFe-Zn系合金相の δ_1 であることが後述のEPMAによる濃度分析結果および既報^{20,21)}の種々の条件下で形成した

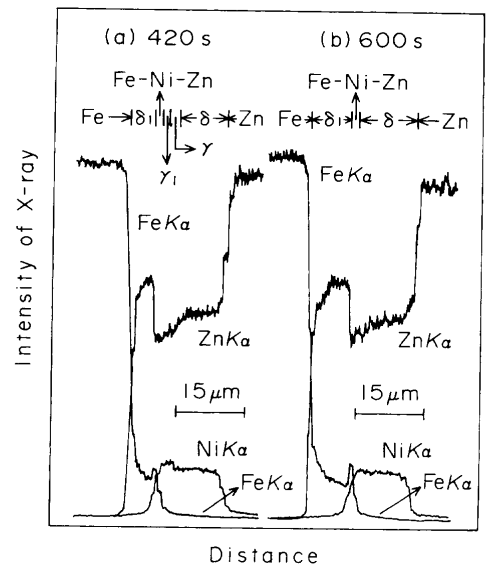


Fig. 5. EPMA line analysis for cross sections of the same specimens as shown in Fig. 4(a) and (b).

合金相の組織との比較からわかった。厚さが薄いために識別できないが、 δ_1 層とFe素地との間には同じくFe-Zn系合金相の Γ も存在している。これらの合金相はNiめっき層の消失後ただちに形成し、それらの成長に伴って γ_1 および γ 層は厚さが次第に減少して、やがて消失した。600s加熱の(b)の右側の部分は、およそこの段階の組織を示す。Fe-Zn系の δ_1 層とNi-Zn系の δ 層との間に、曲がりくねった厚さが数 μm 程度の薄層が見受けられるが、この薄層がいかなる相であるかは明らかでない。FeやZnの他にNiも含有しているので、この薄層のことを以後Fe-Ni-Zn相と称することにする。さらに加熱時間が長くなると、(b)の左側部分に見られるように、 δ 層がFe-Ni-Zn層から剥離し、やがてFe-Ni-Zn層も剥離して、合金層はFe-Zn系合金相の δ_1 と Γ の2層だけになる。その後、(c)に見られるように、 δ_1 層とZn融液との間に ζ 相が出現し、また Γ 層と δ_1 層との間に Γ_1 相の薄層も出現して合金層はFe素地側から、 Γ 、 Γ_1 、 δ_1 および ζ 相の4層となった。この合金相の配列はNiめっきを施さずにFe試料をZn融液中で加熱した場合²²⁾と同じであり、組織も ζ 相以外はほぼ同じである。Niめっきしていないときの ζ 相は針状晶からなる層状組織を呈するのに対し、完全には層状化していない塊状の ζ 相が本実験で形成した理由については、おそらく ζ 相の核形成が δ_1 層上では困難なためである。Niめっきしていないときの ζ 相は δ_1 相よりも先に形成される²²⁾ので、相形成順序の違いがこのような組織の違いを生じたものと考えられる。

Fig. 5の(a)と(b)はそれぞれFig. 4(a)と(b)に示した試料のEPMAによる線分析結果であり、(b)試料については δ 層が剥離してない箇所を示した。ここでも、合金相の存在範囲を線分析曲線の上部に示したが、厚さの薄い Γ 層については省略した。曲線(b)から、Fe-Ni-Zn層はFe濃度が δ_1 層よりも高いことがわかる。同様のFe濃度分布は(a)でもかす

かに認められるので、顕微鏡組織では判然としないが、(a)試料にもFe-Ni-Zn層が形成されている可能性がある。 δ_1 層よりもFe素地からの距離が遠いFe-Ni-Zn層の方がFe濃度が高い結果が得られた理由については、Fe, NiおよびZnの3元素が拡散に関係しているためであると考えられる。相互拡散では化学ポテンシャルが減少する方向に拡散が起こるので、3成分以上の拡散では拡散成分が濃度の低い方から高い方へ拡散することがあり、そのような現象は逆拡散²³⁾と言われている。本実験の場合も、逆拡散によってFe-Ni-Zn層中のFe濃度が δ_1 層より高くなった可能性が考えられる。

Fig. 5の濃度分布で注目すべき点は、Fe-Ni-Zn層を挟んでZn融液側のNi-Zn合金層中ではFeが検出されず、Fe素地側のFe-Zn合金層中ではNiが検出されない点である。おそらく、このような結果が得られたのは、合金層中の原子の拡散機構と関係があると考えられる。従来、Fe-Zn²⁴⁾およびNi-Zn²⁵⁾2元素系の相互拡散については、いずれも空孔機構に基づくZn原子の一方拡散であると見なされてきた。すなわち、FeやNi原子はそれらの合金相の格子点に固定されたまま、Zn原子だけがZnの格子点を空孔と位置交換しながら拡散すると考えられてきた。そのような拡散機構のもとでは、Ni-Zn合金相中のNiの格子点を經由するFe原子の拡散およびFe-Zn合金相中のFeの格子点を經由するNi原子の拡散はほとんど期待できない。したがって、Fe-ZnおよびNi-Zn合金層中でそれぞれNiとFeが検出されない理由については、これらの合金層中ではNiやFe原子の拡散が困難なためであると考えられる。また、Fe-Ni-Zn層の δ 側および δ_1 側界面が剥離した理由についても、Zn原子の一方拡散現象と結びつけて考えると、理解しやすい。Fe-Zn固体拡散対では、Zn試料と拡散形成層との界面が剥離しやすく、500 Mg/m²程度の比較的小さな圧力を付加しながら拡散させると剥離を阻止できることから、剥離の原因は界面に空孔が集積して隙間ができるためである²⁶⁾と考えられている。本実験の場合も、Niめっき層消失後はZn原子がZn融液からNi-Zn, Fe-Ni-ZnおよびFe-Zn層の順にこれらの層中を通してFe素地まで拡散するので、これとは逆向きの空孔流を生じ、その一部が合金層の界面に堆積し、隙間に成長した可能性が十分考えられる。

Fe-ZnおよびNi-Zn合金層中の拡散がZn原子の一方拡散であるとすると、両合金層の間にFe-Ni-Zn合金層が形成された理由を説明できない。原因として、無電解Niめっきに含まれているPの影響が考えられたので、Niを電気めっきしたFe試料についても同様の実験²⁷⁾を試みた。しかし、この場合もFe-Ni-Zn合金層が形成した。さらに、無電解Niめっきを施したFe試料を2枚のZn板で挟みつけ、上述と同程度の圧力を付加しながら拡散させた結果²⁸⁾も同様であった。しかし、この場合は γ および γ_1 層が消失してFig. 4(b)の右側とほぼ同様の組織になった後、 δ_1 層の

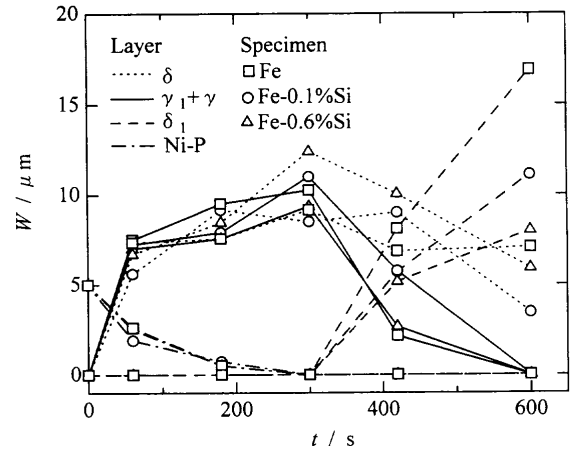


Fig. 6. Variation of layer thickness W of δ , $\gamma_1 + \gamma$ and δ_1 phases and Ni deposit with annealing time t in molten Zn at 733K for Fe, Fe-0.1mass%Si and Fe-0.6mass%Si specimens coated with 5 μm electroless Ni deposit.

厚さが加熱時間の経過に伴って増大したのに対し、Fe-Ni-Znおよび δ 層の厚さにほとんど変化が認められなかった。Feに無電解Niめっきを施して873Kで加熱すると、FeとNiの固溶体が14.4ksで約4 μm 拡散形成するとの報告²⁹⁾があるので、Fe-Ni-Zn合金層の形成理由については、Niめっき層が残存している間に形成した顕微鏡やEPMAでは検出できないほど厚さの薄いFe-Ni固溶体中に、Znが拡散侵入して厚さが識別できるほどに厚く成長した可能性を考えることができる。

3.3 試料のSi含有量の影響

Fe-0.1%Si試料の場合もFe試料の場合と同様に、Niめっき層の消失後、 δ_1 層と Γ 層が出現し、それらの成長に伴って γ_1 層と γ 層が消失した後、 δ 層がFe-Ni-Zn層から剥離した。Fe-0.6%Si試料の場合も Γ 層が形成されなかった点を除くと、全く同様である。Fig. 6はNiを5 μm めっきしたFe, Fe-0.1%SiおよびFe-0.6%Si試料について、 δ 層が剥離する前の合金相の厚さ W と加熱時間 t との関係を示す。いずれの試料についても、よく似た結果が得られている。

Fig. 7はNiを5 μm めっきしたFe-0.1%Si試料について、 δ 層剥離後の組織変化を示す。Fe-0.1%Si試料の場合もFe試料の場合と同様に、 δ 層の剥離後はFe-Ni-Zn層が剥離し、(b)に示すように合金層が δ_1 と Γ の2層になった。しかし、 δ_1 層上に ζ 相が形成されず、やがて次に述べるような過程を経て(c)に示すような異常組織が出現した。まず、palisade³⁰⁾と称される δ_1 層の柵状組織が鮮明になり、ついで(c)の右側部分に見られるように、その組織の境界から δ_1 層が粒状に破碎された後、Zn融液が δ_1 粒間を通して内部に侵入し、侵入したZn融液から ζ 相が晶出した。(c)の真中より左側の部分に見られる長方形の結晶が晶出 ζ 相であり、その近傍の白く見える部分がZnである。試料素地近くの δ_1 層が黒く見えるのは、 δ_1 層が微細に破碎されてい

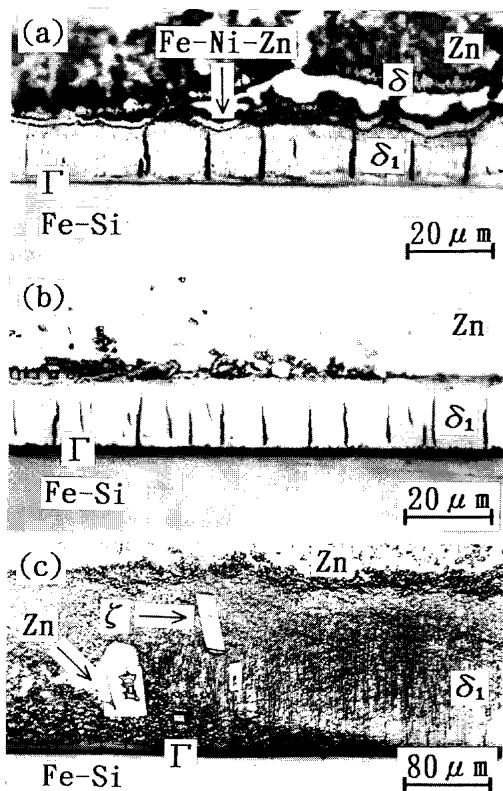


Fig. 7. Photomicrographs of cross sections of Fe-0.1 mass%Si specimens coated with 5 μm electroless Ni deposit and then annealed in molten Zn at 733K for 600 s (a), 1200 s (b) and 1800 s (c).

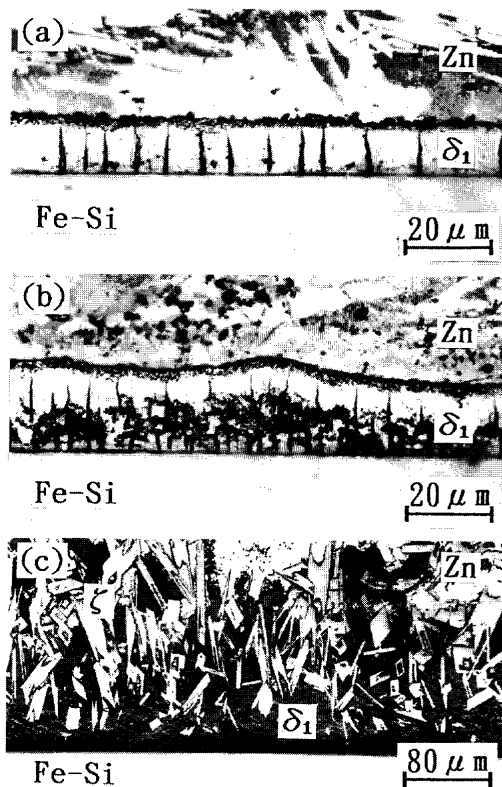


Fig. 8. Photomicrographs of cross sections of Fe-0.6 mass%Si specimens coated with 5 μm electroless Ni deposit and then annealed in molten Zn at 733K for 600 s (a), 1200 s (b) and 1800 s (c).

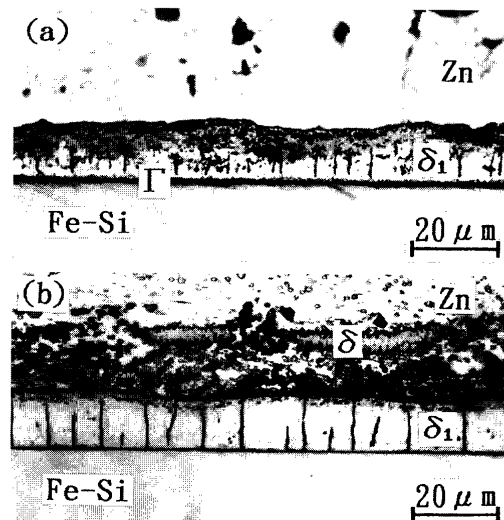


Fig. 9. Photomicrographs of cross sections of Fe-0.1 mass%Si (a) and Fe-0.6 mass%Si specimens (b) coated with 1 μm electroless Ni deposit and then annealed in molten Zn at 733K for 60 s.

るためである。この段階においても、 δ_1 層と試料素地との間に Γ 層が存在しているが、Fe試料の場合に出現した Γ_1 層は認められなかった。(c)の真中より左側の δ_1 層の部分が異常組織のfragmentary δ_1 (f. δ_1)である。Niめっきを施さずに、Fe-0.1%Si試料をZn融液に浸漬すると、試料が溶解してFe過飽和となった融液から針状の ζ 相が試料素地に垂直に晶出し、それらが横方向に連なって層状化した、いわゆるヤケ組織^{1,4,5,10)}が形成されるので、Fig. 7の結果は相形成過程が変わると、異常組織の形態も変わることを示している。

Fig. 8はFe-0.6%Si試料について、Fe-Ni-Zn層剥離後の組織変化を示す。Fe-0.6%Si試料の場合も、Fe-Ni-Zn層の剥離後は(b)の段階を経て、(c)に示すような異常組織が出現した。この組織は、Niめっきを施していないFe-0.6%Si試料をZn融液に浸漬したとき¹⁰⁾とほぼ同じである。合金層中に見られる菱形や針状の結晶は ζ 相であり、 ζ 相が存在している素地の部分はf. δ_1 である。Fig. 7(c)に示したFe-0.1%Si試料の異常組織と比べると、 ζ 晶数が多く、f. δ_1 の粒径が著しく小さい。Fe-0.6%Si試料の場合には、(c)の加熱段階においても Γ 相が認められず、coherent³⁾と称されるZn融液の侵入していない、素地に密着した δ_1 層の厚さも写真では識別できないほどきわめて薄い。

3・4 Niめっき層の厚さの影響

Niめっきの厚さが1 μm 、Zn融液中での加熱時間が60 sのときのFe-0.1%SiおよびFe-0.6%Si試料断面の顕微鏡組織をFig. 9に示す。両試料とも、 δ_1 層を主体とした比較的健全な組織を有する合金層が形成されている。しかし、加熱時間を180 sに延長した結果は、Fig. 7(c)や8(c)とよく似た異常組織が出現した。Si含有鋼については、あらかじめ健全な組織を有する合金層を形成させても、Znとの反応に

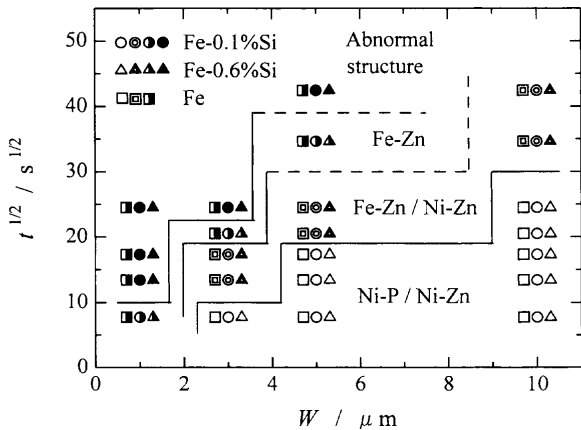


Fig. 10. Variation of alloy layer structures with annealing time t in molten Zn at 733K for Fe, Fe-0.1 mass%Si and Fe-0.6mass%Si specimens coated with various thickness of electroless Ni deposit.

よって比較的短時間で異常組織に変質することを Fig. 7~9 の一連の結果は示している。

Fig.10は加熱時間 t の経過に伴う合金層の組織変化に及ぼすNiめっきの厚さ W の影響を示す。Fe, Fe-0.1%SiおよびFe-0.6%Si試料の結果を併記し、FeおよびFe-0.6%Si試料については、Niめっきの厚さをそれぞれ-0.25および0.25 μm ずらした箇所に示した。白抜きおよび二重の記号はそれぞれNiめっきおよびNi-Zn合金層が残存していることを、半分塗りつぶした記号は合金層がFe-Zn合金相だけになったことを、全部塗りつぶした記号は異常組織が出現したことを示す。図中の実線はFe-0.1%SiおよびFe-0.6%Si試料についてのこれらの組織の境界を示し、破線は同一試料内に複数の組織が出現したため、明確な境界を示し得なかったことを示している。この組織図から、Niめっきの厚さが厚くなるに従って、Niめっき層の消失時間、Ni-Zn層の剥離時間および異常組織の出現時間が長くなることわかる。

Ni-Zn合金層の剥離後も異常組織が出現することのないFe試料の場合は、前述したように δ_1 層上に ζ 層が形成し、Ni添加法でも δ_1 層上に ζ 層が形成する⁹⁻¹¹⁾。したがって、Fe-Si合金試料の場合に異常組織が出現した理由については、 δ_1 層がZn融液に直接接触したことが原因であると考えられることができるが、その可能性は薄い。既に報告¹⁶⁾したように、 δ_1 層上に ζ 層を形成させたSi含有鋼をZn融液に浸漬しても、きわめて短時間で異常組織が出現するからである。異常組織が出現するのは ζ 層が存在しないためではなく、Si含有鋼に特有の現象であり、Ni添加法におけるNiの添加効果についても、 ζ 層の存在の有無とは関係のない別の作用によるものと考えられる。

Ni添加法におけるNiの役割については明らかでないが、融液中におけるNiの存在が異常組織の出現阻止につながるとすれば、同様の効果は本実験においても期待できる。前述したように、厚さ10 μm のNiめっき層のすべてが

Ni-Zn合金層になったときの合金層の厚さは25 μm 程度であり、これらの厚さから合金層中のNi濃度は36%と計算される。一方、実際に形成したNi-Zn合金層のNi濃度の平均値は16%程度にすぎないので、めっきしたNiはFe-Zn合金層が形成されるまでに半分以上の量がNi-Zn合金層を介してZn融液に溶解していると考えられる。それにもかかわらず、本実験で異常組織の出現を阻止できなかったのは、おそらくFe-Ni-Zn合金層が剥離した段階では、溶解したNiがZn融液中に拡散して逸散し、試料表面における融液中のNi濃度が異常組織の出現阻止に有効な0.1~0.15%の濃度^{9,11)}以下になってしまったためである。本実験では、Niめっきを施して熔融Znめっきすれば、NiがZn融液中に溶解するので、Ni添加法と同様の効果が期待できるとの観点から実験を進めたが、このような方法ではFe-Zn合金層に先立ってNi-Zn合金層が形成されるため、期待通りのNiの効果が得られないと言ってよい。Ni添加法と同様の効果を期待してあらかじめNiを表面に被覆するのであれば、純金属よりはZn融液に迅速に溶解する塩化物などの方が効果があると考えられる。

4. 結論

Ni試料ならびに無電解Niめっきを1~10 μm 施したFe, Fe-0.1%SiおよびFe-0.6%Si試料を733KのZn融液中で60~1800s加熱し、表面に形成する合金層の組織と厚さを調べた。得られた結果は次のとおりである。

(1) Ni試料の表面には、試料側から γ_1 , γ および δ 相が層状に形成し、放物線則に従って成長した。FeおよびFe-Si合金試料についても、Niめっき層が残存している間は同様の結果が得られた。

(2) Niめっき層消失後のFe試料については、 γ_1 層と試料素地との間にFe-Zn系合金相の Γ および δ_1 層が形成し、その成長に伴って γ_1 および γ 層は厚さが次第に減少して消失した。その後、 δ 層が合金層から剥離し、 δ_1 層とZn融液との間にFe-Zn系合金相の ζ 層が、また Γ 層と δ_1 層との間に Γ_1 層が出現した。

(3) Fe-0.1%Si試料の場合も、Niめっき層の消失後はFe試料と同様の過程を経て、合金層が Γ と δ_1 の2層になった。しかし、その後は δ_1 層の柵状組織の境界にZn融液が侵入して δ_1 層が破碎され、 δ_1 粒とZn融液が混在したf. δ_1 層が出現した。また、f. δ_1 層中のZn融液から ζ 相が晶出した。

(4) Fe-0.6%Si試料の場合も、 Γ 層が形成されなかった点を除くと、Fe-0.1%Si試料の場合とほぼ同様の過程を経てf. δ_1 層が出現した。しかし、Fe-0.1%Si試料の場合よりも δ_1 粒は粒径が細かく、晶出 ζ 相も数が多い。

(5) Niを表面にめっきする方法では、NiがZn融液と反応して合金層を形成するため、Ni添加法におけるよう

な異常組織の出現阻止効果は得られない。Ni添加法と同様の効果を得るには、NiをZn融液に溶解しやすい塩化物などの形で被覆する必要がある。

文 献

- 1) A.N.Kirkbride and A.Wells: Proc.15th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by J.Edwards et al., The Zinc Development Association, London, (1988), GC1.
- 2) 金属表面技術便覧, 金属表面技術協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1976), 512.
- 3) A.A.Hershman: Proc. 7th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Pergamon Press, London, (1967), 189.
- 4) D.Horstmann: Proc. 11th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press Ltd., Surrey, (1976), 19.
- 5) T.Gladmann, B.Holmes and F.B.Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, **211** (1973), 765.
- 6) U.Heubner and F.Nilmen: Proc. 12th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press LTD, Surrey, (1979), 156.
- 7) S.Harper and R.S.Browne: Proc. 11th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press Ltd., Surrey, (1976), 11.
- 8) J.J.Sebisty and R.H.Palmer: Proc. 7th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Pergamon Press, London, (1967), 209.
- 9) S.Belfrage and P.Öström: Proc. 15th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by J.Edwards et al., The Zinc Development Association, London, (1988),GE3.
- 10) W.J.Tomlinson and J.R.Patel: *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (1991), 384.
- 11) J.Foct, G.Reumont, J.Y.Dauphin and P.Perrot: Proc. of Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, ed. by Y.Hisamatsu, ISIJ, Tokyo, (1989), 443.
- 12) P.Perrot, G.Reumont, J.C.Tissier, J.Y.Dauphin and J.Foct: Proc. 16th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by R.G.Thilthorpe et al., European General Galvanizers Association, London, (1991), GF2.
- 13) Japan Lead Zinc Development Association: *Namari to Aen*, **197** (1997), 33.
- 14) G.Reumont, G.Dupont, J.Foct and P.Perrot: *Rev. Métall., Cah. Inf. Tech.*, **90** (1993), 1681.
- 15) J.C.Bavay, D.Le Maguer, P.Malle, N.Dreulle and J.C.Vacher: *Mém. Étud. Sci. Rev. Métall.*, **80** (1983), 391.
- 16) Y.Wakamatsu, H.Sakuta, M.Yamane and F.Noguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 200.
- 17) Y.Wakamatsu, I.Shibashita, T.Shimozaki and M.Onishi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55** (1991), 805.
- 18) Y.Wakamatsu, T.Shimozaki and M.Onishi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **56** (1992), 415.
- 19) M.Hansen and K.Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958), 1060.
- 20) Y.Wakamatsu, M.Onishi and T.Shimozaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **59** (1995), 277.
- 21) Y.Wakamatsu, H.Masumoto, M.Yamane, M.Onishi and T.Shimozaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 75.
- 22) Y.Wakamatsu and M.Onishi: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 2215.
- 23) L.S.Darken: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **180** (1949), 430.
- 24) M.Onishi, Y.Wakamatsu and H.Miura: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1974), 724.
- 25) T.Shimozaki and M.Onishi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **42** (1978), 225.
- 26) H.Miura, Y.Wakamatsu and M.Onishi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 903.
- 27) 上本和雄, 若松良徳, 山根政博, 下崎敏唯: 日本金属学会秋季大会講演概要, 日本金属学会, 仙台, (1996), 192.
- 28) 若松良徳, 佐藤雅文, 山根政博, 野口文男: 日本金属学会春季大会講演概要, 日本金属学会, 仙台, (1998), 370.
- 29) P.H.Lo, W.T.Tsai, J.T.Lee and M.P.Hung: *Scr. Metall.*, **29** (1993), 37.
- 30) H.Bablik: Galvanizing, John Wiley & Sons, New York, (1950), 167.