

鉄過飽和亜鉛浴からのFe-Zn間化合物の 成長に及ぼすFeSiおよびFe₃C添加の効果

内 山 休 男*, 羽 坂 雅 之**, 古 賀 秀 人**

Effect of FeSi and Fe₃C addition on the growth of Fe-Zn compounds
crystallizing from an iron over-saturated zinc bath

by

Yasuo Uchiyama*, Masayuki Hasaka** and Hideto Koga**

The growth of delta 1 (FeZn₁₀) and zeta (FeZn₁₃) particles crystallized from an iron over-saturated zinc bath with and without an addition of FeSi or Fe₃C was investigated by using an optical microscopy and calculating a particle size number (PSN).

The PSN of delta 1 for the FeSi added bath was greater than that for the non-added bath. FeSi added to the bath decreased the time dependence of the PSN ; namely suppressed the growth of delta 1 and zeta particles.

The PSN of delta 1 for Fe₃C added bath was larger than that for the non-added bath, on the other hand the PSN of zeta for the Fe₃C added bath was smaller than that for the non-added bath. The effect of Fe₃C addition on the time dependence of the PSN was negligible in both cases of delta 1 and zeta.

The possibility that silicon and carbon affect the reaction as FeSi or Fe₃C was clarified.

1. 緒 言

Fe-Zn 間反応に鋼中の Si が大きな影響を及ぼすことは、1940年に Sandelin⁽¹⁾により明らかにされて以後、多くの研究者により確認されている。それによると、全反応鉄量は Si 量が多くなるにつれて増加し、0.06~0.10mass% Si 付近において極大を示したのち低下し、0.20~0.30mass% Si 付近に極小を示し、再び増加する。さらに Si 量が多くなると、全反応鉄量は Pearce⁽²⁾によると 0.45mass% Si 付近に、内山ら⁽³⁾によると 1.15mass% Si 付近に 2 つめの極大を示し、高 Si 量では再び低下する。Horstmann⁽⁴⁾も同様に高 Si における全反応鉄量の低下を報告している。

この鋼中の Si が Fe-Zn 間反応に及ぼす影響につ

いて、Horstmann⁽⁴⁾、Sedzimir ら⁽⁵⁾は、Si が δ 結晶の核生成に影響を及ぼすとして説明を試みている。これに対して、Guttman ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾は Si が Fe-Zn 化合物に固溶しないことを仮定し、Si が diffuse delta 中に濃化され、zinc pocket が形成されるとして説明を試みている。この Guttman らのモデルに対して Pearce⁽²⁾は、Köster ら⁽⁸⁾の Fe-Zn-Si 三元状態図を用いて、 $\text{melt} + \xi \rightarrow \text{melt} + \xi + \text{FeSi}$ 反応が起こることを考えている。また、Leroy ら⁽⁹⁾も Guttman らのモデルに言及し、鋼表面に濃化された Si (Leroy は SiO₂ と考えている) により、 δ 相の核生成が抑えられ、巨大で十分に発達した δ が形成され、さらに、FeSi が ($\xi + \eta$) 領域に存在することを確認し、zinc pocket が出現することを説明し

昭和63年9月30日受理

*長崎大学大学院海洋生産科学研究科 (Graduate School of Marine Science and Engineering, Nagasaki University)

**長崎大学工学部材料工学科 (Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University)

ている⁽¹⁰⁾。この他に, Vazquez ら⁽¹¹⁾は, reaction zone theory を立てて説明を試みている。以上のように, 鋼中の Si が Fe—Zn 間反応に及ぼす影響についていくつかの反応機構が提案されているが, いずれも Fe—Zn 間の反応の Si 濃度依存性を説明できていない。しかしながら, これらの内いくつかは Si が FeSi として反応に関与していることを示唆している。

一方, 炭素を含む鋼を熔融亜鉛めっきした場合に形成される合金層中には, Fe₃C が突き出しており, この Fe₃C の先端は X 線マイクロアナライザーによる分析の結果亜鉛と反応している⁽¹²⁾。また, 炭素鋼を熔融亜鉛めっきした場合, パーライト上の合金層組織とフェライト上の合金層組織が異なることが報告され⁽¹³⁾, パーライト上に形成されると結晶は粒が細かいことが報告されている⁽¹⁴⁾。以上のことより, 鋼中の炭素はセメントタイトとして Fe—Zn 間反応に寄与していると考えられる。

そこで, 本研究では, 鉄過飽和亜鉛浴に FeSi 粉末あるいは Fe₃C 粉末を添加した場合の δ_1 (FeZn₁₀化合物) あるいは ζ (FeZn₁₃化合物) 結晶の成長を調べ, 無添加の場合の成長状態と比較することにより, 鋼の熔融亜鉛めっき時に形成される δ_1 結晶あるいは ζ 結晶に, 鋼中の Si あるいは C が FeSi あるいは Fe₃C として影響を及ぼすか否かを明らかにする。

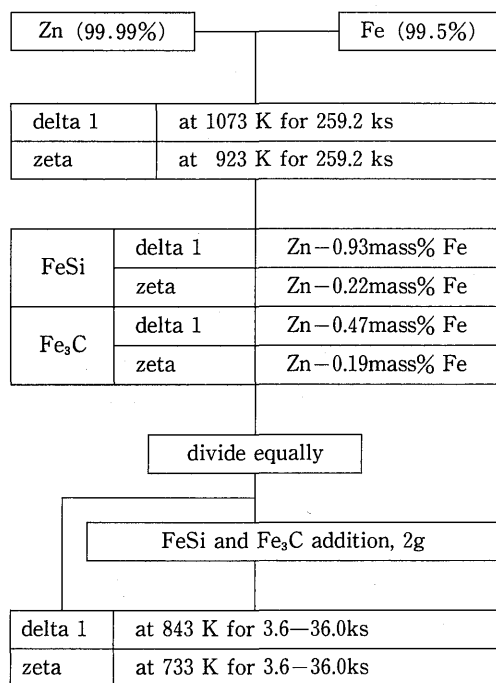


Fig. 1 Flow chart of the experimental procedure.

2. 実験方法

2. 1 供試料ならびに操作

鉄過飽和亜鉛浴の製造方法ならびに実験手順を Fig. 1 に示す。純亜鉛 (99.99%) と純鉄 (99.5%) とを黒鉛ルツボ中にいれ, δ_1 の場合には 1073K に, ζ の場合には 923K に 259.2ks 保持して, Fe を 0.19, 0.22, 0.47 および 0.93mass% 含む合金浴を作製した。これらの浴は, 259.2k 保持している間は鉄未飽和であるが, それぞれの結晶を成長させる温度においては鉄過飽和である。

FeSi は, 純鉄 (99.5%) と金属 Si (98%) とを高周波真空溶解したのち金型に casting, 乳鉢で擦りつぶして試料とした。Fe₃C は, VENTRON (社) の ALFA 試薬を用いた。

先に作製した鉄過飽和亜鉛浴を二つに分け, 一つの浴はそのままで, もう一つの浴には Fe₃C または FeSi を 2 g 添加して攪拌したのち, δ_1 の場合には 843K に, ζ の場合には 733K に 3.6~36.0ks 保持してそれぞれの結晶を成長させた (Fig. 1 参照)。

2. 2 結晶粒の大きさの決定

δ_1 あるいは ζ 結晶の成長は, 所定時間保持したあとの浴よりその一部を取り出し, 水冷した試料について光学顕微鏡観察を行い, それぞれの結晶の大きさを以下に示すチンマー法に準拠した方法⁽¹⁵⁾で求め, その時間変化を調べるにより行った。

試料切断面を撮影した倍率 m 倍の写真に面積 a の円を描き, この円内に完全に含まれる結晶粒の数を n_1 , 円周にて切られる結晶粒の数を n_2 とすると, 単位面積中に含まれる結晶粒の数 n'' は,

$$n'' = \frac{(n_1 + xn_2)m^2}{a} \quad (1)$$

したがって, 倍率 100 倍における 25mm² 平方中に含まれる結晶粒の数 n' は,

$$n' = \frac{25^2}{100^2} \cdot \frac{(n_1 + xn_2)m^2}{a} \quad (2)$$

で表される。ここで, x は補正係数であり, チンマー法では 0.6 である。

チンマー法は写真全面に結晶が存在する場合の結晶粒度を求める方法であるが, 本研究の場合には亜鉛マトリックス中に δ_1 あるいは ζ 結晶が存在する。そこで, δ_1 あるいは ζ 結晶が視野に占める割合, すなわち面積百分率 A を用いて, δ_1 あるいは ζ 結晶が視野全面に存在するとした場合の結晶の数 $n = n'/A$ を求めた。この n を用いて, 粒度番号 N' は, 次式により求められる。

$$N' = \frac{\log n}{0.301} + 1 \quad (3)$$

平均粒度番号 N は, 数視野について N' を求め, 次式に

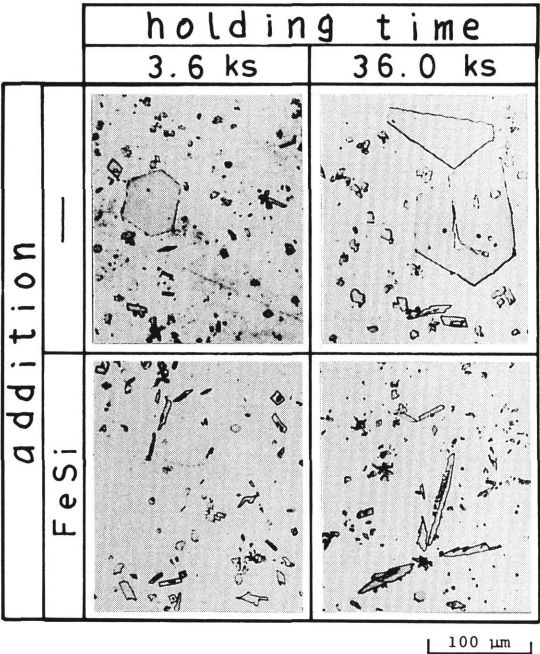


Fig. 2 Effect of FeSi addition on the growth of delta 1 particle crystallized from Zn-0.93mass% Fe bath at 843 K.

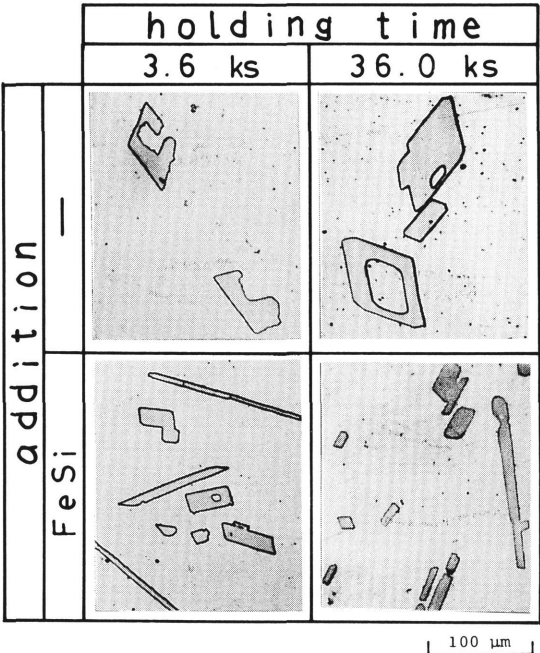


Fig. 3 Effect of FeSi addition on the growth of zeta particle crystallized from Zn-0.22mass% Fe bath at 733 K.

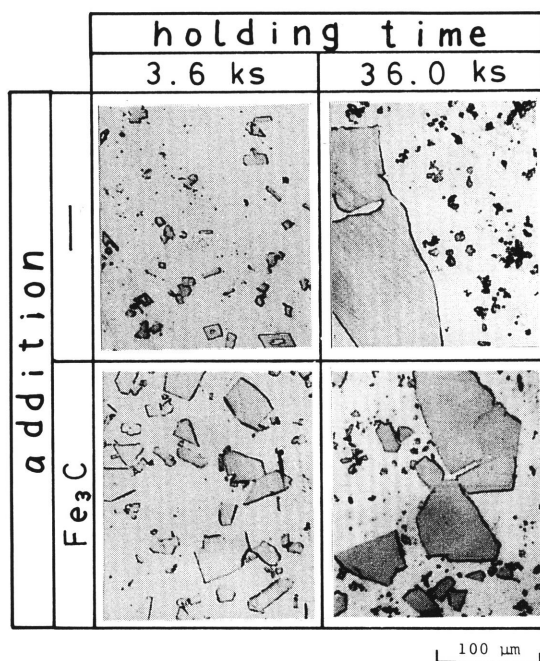


Fig. 4 Effect of Fe₃C addition on the growth of delta 1 particle crystallized from Zn-0.47mass% Fe bath at 843 K.

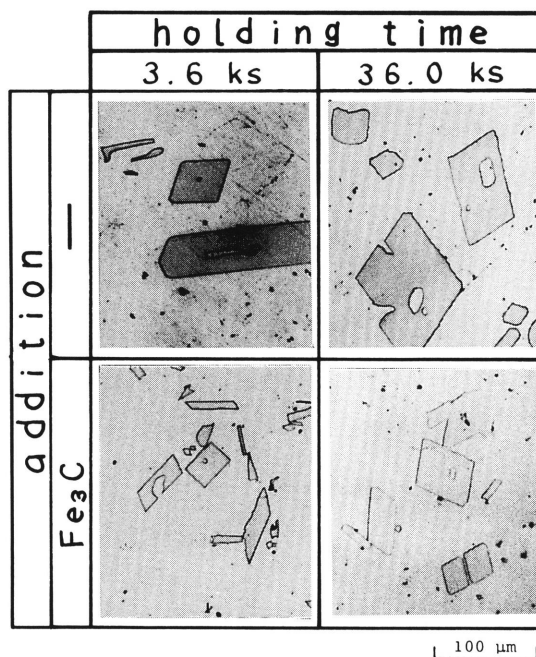


Fig. 5 Effect of Fe₃C addition on the growth of zeta particle crystallized from Zn-0.19mass% Fe bath at 733 K.

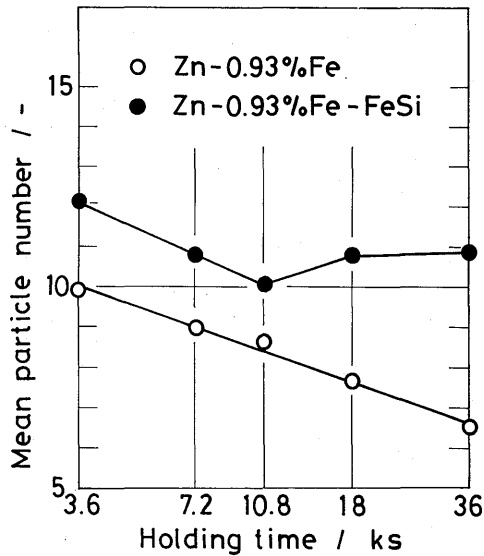


Fig. 6 Effect of FeSi addition on the mean particle size number of delta 1 crystallized from Zn-0.93mass% Fe at 843 K.

より算出する。

$$N = \frac{\sum(N' \times n')}{\sum n'} \quad (4)$$

3. 実験結果

おのおのの浴を3.6ksおよび36.0ks保持したあとの δ_1 あるいは ζ 結晶をFigs. 2~5に示す。Fig. 2より、FeSiを添加しない場合には大きな δ_1 結晶が認められるが、FeSiを添加した場合には小さな δ_1 結晶しか認められない。Fig. 3より、FeSiを添加しない場合の ζ 結晶はFeSiを添加した場合の ζ 結晶より大きく、また、成長が起きている。Fig. 4より、無添加の場合には小さな δ_1 結晶と時によって大きな δ_1 結晶が認められるが、Fe₃Cを添加した場合には大きな δ_1 結晶が存在する。Fig. 5より、いずれの場合にも平行四辺形状の ζ 結晶が観察されるが、Fe₃Cを添加した場合には粒が小さいことが分かる。

おのおのの結晶の大きさと保持時間との関係をFigs. 6~9に示す。Fig. 6より、 δ_1 結晶の粒度番号は、FeSiを添加しない場合には10から6.5へと小さくなり、 δ_1 結晶の成長が起こる。FeSiを添加した場合の δ_1 結晶の粒度番号は、保持時間が10.8ksまでは小さくなるものの、その後はほぼ同じ粒度番号を示す。また、いずれの保持時間においても δ_1 結晶の粒度番号はFeSiを添加した場合の方が大きく、 δ_1 結晶が小さい。 ζ 結晶の場合には、Fig. 7より分かるように、FeSiを添加

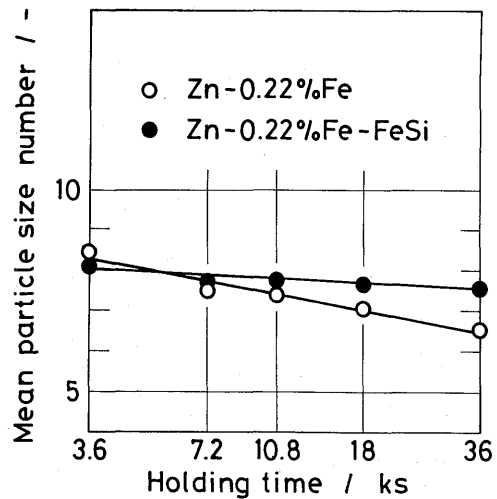


Fig. 7 Effect of FeSi addition on the mean particle size number of zeta crystallized from Zn-0.22mass% Fe at 733 K.

しない場合には粒度番号が8.5から6.5へと小さくなり、 ζ 結晶の成長が起きているが、FeSiを添加した場合には粒度番号が8から7.5とほとんど変わらず、 ζ 結晶は成長しない。これに対して、Fe₃Cを添加した場合には、Figs. 8および9より、 δ_1 結晶の場合にはいずれの保持時間においても粒度番号が小さく結晶が大きい、 ζ 結晶の場合には逆にいずれの保持時間においても粒度番号が大きく結晶が小さい。また、すべての場合で結晶の成長が起きている。

4. 考 察

融液からの結晶の成長について、Greenwood⁽¹⁶⁾はPb中のUPb₃粒子の成長を研究し、

$$a_F^3 - a_I^3 = 3DS \cdot \frac{2M\sigma}{RT\rho_2} \cdot t \quad (5)$$

a_F : 最後における最も成長速度の大きい粒子の半径

a_I : 最初における最も成長速度の大きい粒子の半径

D : 拡散係数

S : 異相粒子の母相への溶解度

M : 異相粒子の1モル当りの質量

σ : 界面張力

ρ : 溶解する粒子の密度

の関係と全粒子の半径の平均値 a_m は $a_m = 1/2a_F$ となることを見出している。(5)式の関係が成り立つとすれば、本研究の場合には $a_I = 0$ なので、

$$a_F \propto t^{1/3} \quad (6)$$

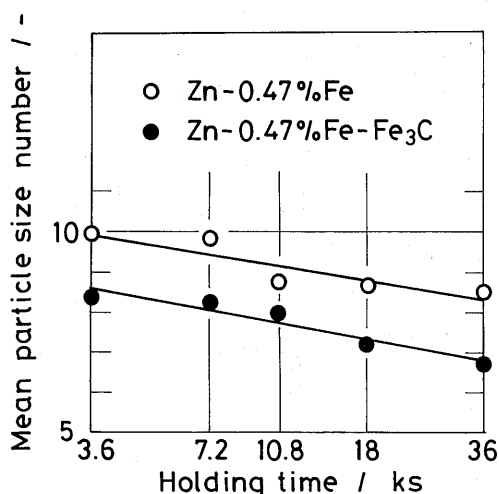


Fig. 8 Effect of Fe₃C addition on the mean particle size number of delta 1 crystallized from Zn-0.47mass% Fe at 843 K.

が成立する。

成長した粒子は複雑な形状をしているが、その大きさを表す長さ l を考え、 l は a_F に比例すると、

$$n = K_1 \cdot l^{-2} = K_2 \cdot t^{-2/3} \quad (7)$$

となる。したがって、

$$N' = \frac{\log n}{0.301} + 1 \quad (8)$$

$$= K_3 - \frac{1}{0.301} \cdot \frac{2}{3} \cdot \log t \quad (9)$$

$$= K_4 - 2.2 \log t \quad (10)$$

の関係が成り立つ。鉄過飽和亜鉛融液から成長した δ_1 あるいは ζ 結晶に対する粒度番号 N' は、Figs. 6~9 に示すとおり δ_1 結晶に対する FeSi 添加の場合を除いて、 $\log t$ との間に直線関係が成り立つ。そこで、これらの関係を整理し、式(10)の \log の前項すなわち時間指数を求めて Table 1 に示す。Zn-0.47mass% Fe 浴、

Table 1 Time exponent for the experimental form expressed by eq. (10).

| crystal | bath | addition | exponent |
|---------|-----------------|------------------------|---------------|
| delta 1 | Zn-0.93mass% Fe | — FeSi | -3.4 -4.3* |
| | Zn-0.47mass% Fe | — Fe ₃ C | -1.6 -1.8 |
| zeta | Zn-0.22mass% Fe | — FeSi | -1.8 -0.47 |
| | Zn-0.19mass% Fe | — Fe ₃ C | -2.2 -2.0 |

* : from the data obtained for 3.6 - 10.8ks.

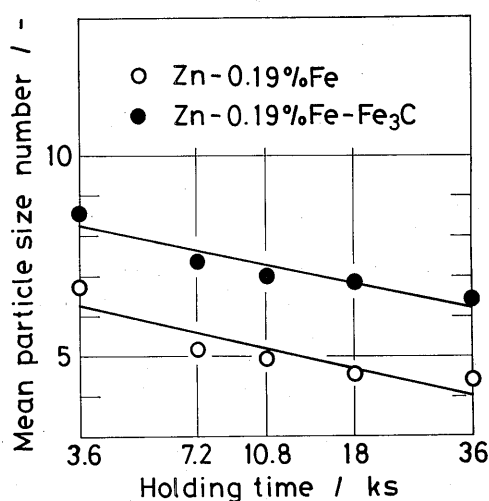


Fig. 9 Effect of Fe₃C addition on the mean particle size number of zeta crystallized from Zn-0.19mass% Fe at 733 K.

Zn-0.19mass% Fe 浴および Zn-0.22mass% Fe 浴の何も添加していない場合には、時間指数が -1.6 ~ -2.2 の間であり、ほぼ拡散律速成長が起こっているが、Zn-0.93mass% Fe の場合には -2.2 より小さな値であり、拡散律速成長が起こっていない。Zn-0.47mass% Fe 浴および Zn-0.19mass% Fe 浴へ Fe₃C 添加した場合の時間指数は無添加の場合と変わらない。一方、Zn-0.93mass% Fe 浴および Zn-0.22mass% Fe 浴へ FeSi を添加した場合には時間指数が変わり、結晶の成長が抑制される。

FeSi あるいは Fe₃C 添加により、次のことが考えられる：

- (1) FeSi あるいは Fe₃C が外来核となって、結晶が成長する。
- (2) FeSi あるいは Fe₃C が浴中へ溶解し、浴の Fe 飽和度が増し、結晶の核生成あるいは成長に影響を及ぼす。

まず、(1)について検討する。FeSi 結晶は所定時間保持後の試料中に認められるが、その表面に δ_1 あるいは ζ 結晶が認められる場合もあるが、ほとんどの結晶の表面には何も生成していない。したがって、FeSi が外来核とはなっていないと考えられる。Fe₃C 結晶については、その存在位置を所定時間保持後の試料中に確定できないので、実験結果を基に(1)について検討することはできない。しかし、Fe₃C の結晶構造は monoclinic であり、 δ_1 結晶は hcp、 ζ 結晶は monoclinic であることから、 ζ 結晶の外来核となり得るものと考えられる。つぎに、(2)について検討する。用いた 4 つの亜鉛浴

はいずれも結晶を成長させた温度において鉄過飽和であることから、(2)のFeSiあるいはFe₃Cの溶解が起こっているとは考えられない。

ところで、Amistadiら⁽¹⁷⁾は鋼中のSiは $\delta_1 \rightarrow \delta$ 反応を加速すると考えている。したがって、上述の(1)、あるいは(2)の他に、(3)FeSiあるいはFe₃Cが $\delta_1 \rightarrow \delta$ 反応の触媒となる、ことが考えられる。この触媒作用の有無については、 δ_1 結晶と δ 結晶が共存する亜鉛浴中にFeSiあるいはFe₃Cを添加してそれぞれの結晶の成長を調べることが必要である。

本研究において、亜鉛浴に添加したFeSiは決まった量であり、量が変化したときの δ_1 あるいは δ 結晶の成長に及ぼす影響を検討しなければ、Fe—Zn間反応に及ぼすSiの影響のSi濃度依存性を説明できない。また、本研究では単位体積当りの結晶の数を求めているので、結晶の核生成に対しては言及できない。いずれにせよ、上で述べた(3)の検討を含めて、鋼中のSiあるいはCがFe—Zn間反応に及ぼす影響を明らかにするには、Perce⁽²⁾およびSorensenら⁽¹⁸⁾が行っているようにFe—Zn—Si三元状態図を用いた検討が必要と考えられる。(3)の検討を含めて、FeSiの粒度と量を変えた場合について現在検討中である。

4. 結 言

鋼板の溶融亜鉛めっきに関連して、Fe—Zn間反応に及ぼす鋼中のSiあるいはCが、FeSiあるいはFe₃Cとして反応に関与しているか否かを調べた。その結果から、鉄過飽和亜鉛浴からの δ_1 あるいは δ 結晶の成長は、FeSiあるいはFe₃Cを添加することにより影響を受けることが明らかになった。すなわち、FeSiは δ_1 および δ の成長を抑制する。また、Fe₃Cは δ_1 結晶を大きくし、 δ 結晶を小さくする。

最後に、本研究に協力いただきました永田 浩氏および梶田栄治氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) R. W. Sandelin: Wire and Wire Products, 15 (1940), 655 and 721.
- (2) D. C. Pearce: *Proc. of Semin. on Galvanizing Silicon Containing Steels*, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 32.
- (3) Y. Uchiyama, H. Koga and H. Inokuchi: Trans. JIM, 24 (1983), 272.
- (4) D. Horstmann: *Proc. of Semin. on Galvanizing Silicon Containing Steels*, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 78.
- (5) J. Sedzimir and H. Szymanke: Neue Hütte, 14 (1969), 176.
- (6) H. Guttman and P. Niessen: Canadian Metallurgical Quar., 11 (1972), 609.
- (7) L. P. Devillers, H. Guttman and P. Niessen: *Proc. of Semin. on Galvanizing Silicon Containing Steels*, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 48.
- (8) W. Köster: Metallurgia, 80 (1969), 219.
- (9) V. Leroy, C. Emond, P. Cosse and L. Habraken: *Proc. of Semin. on Galvanizing Silicon Containing Steels*, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 97.
- (10) V. Leroy, J. Pelerin, C. Emond and L. Habraken: *Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing*, (1976), 10. 1.
- (11) A. J. Vazquez: Metall., 38 (1984), 952.
- (12) 内山休男, 古賀秀人, 田村今男: 日本金属学会誌, 45 (1981), 1030.
- (13) G. D. S. Price and J. A. Charles: JISI, 211 (1972), 765.
- (14) 古賀秀人, 内山休男, 土田耕助, 鉄と鋼, 68 (1982), 113.
- (15) 山口 洋, 久松敬弘: 金属表面技術, 28 (1977), 27.
- (16) G. W. Greenwood: ACTA Met., 4 (1965), 243.
- (17) R. I. Amistadi, R. C. Konecny and C. S. Young: *Proc. of Semin. on Galvanizing Silicon Containing Steels*, International Lead and Zinc Research Organization, New York, (1975), 150.
- (18) O. B. Sorensen and E. Maahn: *Proc. of Seminar on Hot Dip Galvanizing*, (1976), 9. 1.