

500°C 付近における鉄と溶融亜鉛との反応について

古賀 秀人*・内山 休男*
安芸 隆房*・深堀 博史**

The Reactions between Solid Iron and Liquid Zinc at Temperatures of so-called "Linear Range"

by

Hideto KOGA

(Department of Materials Science and Engineering)

Yasuo UCHIYAMA

(Department of Materials Science and Engineering)

Takafusa AKI

(Department of Materials Science and Engineering)

Hirofumi FUKAHORI

(The Daito Tsusho Co. Ltd., Osaka)

The reactions between solid iron and liquid zinc at temperatures of so-called "linear range" were studied by dipping the pure iron specimen into the pure molten zinc.

At 490°C, the alloy layers consist of a Γ layer next to the iron, followed by a δ_1 layer, a ζ layer and a zinc layer. The ζ layer disappeared at long immersion time, and a $(\delta_1 + \eta)$ mixture formed. The growth of each alloy layer seems to be unsystematically, but the total amount of iron reacted with zinc (Fe (total)) and the amount of iron diffused into the alloy layers (Fe (in alloy layer)) varied with immersion time according to the parabolic rate law.

At 500°C and 510°C, the alloy layers consist of a Γ layer next to the iron, followed by a δ_1 layer, a $(\delta_1 + \eta)$ layer and a zinc layer. The ζ phase didn't form even at short immersion time. The total thickness of the alloy layers and the thickness of the $(\delta_1 + \eta)$ layer varied with immersion time according to the rate law faster than the parabolic rate law. Therefore, it seems that the $(\delta_1 + \eta)$ layer grows not only by diffusion mechanism, but also by zinc penetration. The Fe (total) and Fe (in alloy layer) varied with immersion time according to the linear rate law roughly, but the latter became constant as the $(\delta_1 + \eta)$ layer dropped off into the molten zinc.

The amount of iron dissolved into the molten zinc (Fe (in molten zinc)) is proportional to (immersion time)^{0.8} for every immersion temperatures.

It is remarkable that the variation of Fe (in molten zinc) for 490°C is similar to that for "linear range".

* 材料工学科

** 大都通商(株), 大阪市北区

1. 緒 言

鉄を熔融亜鉛中に浸漬すると鉄と亜鉛が反応して合金層が形成されるとともに、鉄が熔融亜鉛中へ溶け出す。したがって、この二つの現象を関連づけて検討を行なうことにより、その相互関係が明確になるとともに、その反応機構の推定精度が増す。しかるに、従来の^{1)~5)}これらの現象を一括し、全反応鉄量—合金層中の鉄量と熔融亜鉛中へ溶け出した鉄量との和—として検討を行なっており、合金層の形成と各々の現象に対応する鉄量とを関連づけた研究はあまり見られない。とくに、全反応鉄量が浸漬時間に対して直線的に増加するといわれている 500℃ 付近については詳細な研究がほとんどない。

本研究では、500℃ 付近の温度で純鉄試片を純亜鉛浴に浸漬して、溶け出す鉄量が亜鉛浴中に飽和しない条件下において亜鉛メッキを行ない、合金層の形成および成長と各鉄量とを関連づけて検討し、鉄と熔融亜鉛との反応を総合的に解明しようとするものである。

2. 試料および実験方法

2-1 試 料

電解鉄を高周波真空溶解炉で溶解し、30mm φ の丸棒に casting, これから機械加工により直径25.3mm, 厚さ2mmの円板を切り出して試料とした。この試料を真空中で 950℃ に 1hr. 保持した後炉冷した。続いてこの熱処理された試料の表面をエメリー紙およびダイヤモンドペーストにて研磨して鏡面とし、トリクレンで脱脂してメッキ用試料とした。素材として使用した電解鉄の組成をTable 1 に示す。

Table 1 Chemical compositions of electrolytic iron

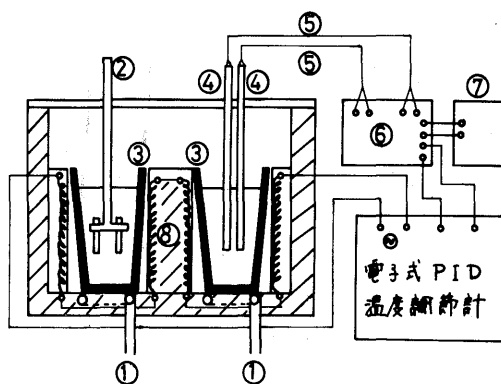
| Element | C | Si | Mn | P | S | Cu | Fe |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| wt % | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | bal. |

2-2 熔融亜鉛メッキ操作

実験はFig. 1 に図示された構造をもつメッキ炉を用いて行なった。まず、浸漬に先立って炉内の両浴を目的温度の±1℃以内に制御し、炉雰囲気十分にアルゴンで置換した後、浴上の酸化皮膜を除去し、2-1で調整された試料2枚を1組として石英棒につるし、あらかじめ純鉛浴に浸漬して予熱を行ない、試料が目的温度に加熱された後、直ちに純亜鉛浴に所定時間浸漬してメッキを施した。

浸漬操作の終了した試料は、直ちに水中で急冷して以後の実験に供した。純亜鉛浴は各浸漬実験ごとに新

しい浴を使用した。



- ①アルゴン導入管
- ②支持棒
- ③黒鉛ルツボ
- ④熱電対保護管
- ⑤C A 熱電対
- ⑥冷接点
- ⑦パイロメーター
- ⑧発熱体

Fig. 1 熔融亜鉛メッキ装置

2-3 組織観察および合金層厚さ測定

メッキ処理された試料中の1枚を鉄表面に垂直に切り出し断面を研磨し、この断面を5%硝酸アルコール溶液で腐食した後、光学顕微鏡を用いて組織を観察するとともに、合金層の厚さを等分割法により測定した。合金層界面が不規則な場合には正確を期すために面積法を採用した。

2-4 鉄量測定

メッキ処理された他の1枚は0.5%プロパギールアルコールをインヒビターとして添加した6N-HCl溶液を用いて合金層を溶かし出し、合金層中の鉄量および全反応鉄量（iron weight loss）を求めた。また、浸漬後の亜鉛融液を充分攪拌した後、その一部を採取して熔融亜鉛中へ溶け出した鉄量を求めた。合金層中の鉄量および熔融亜鉛中へ溶け出した鉄量はJIS H 1111亜鉛地金分析法に準拠し比色分析により算出した。

3. 実験結果

亜鉛浴中の鉄の分析結果より、各浸漬実験とも浴中の鉄量は鉄—亜鉛二元系状態図から求めた固溶限度内であり、鉄不飽和の状態であった。

3-1 組織観察

—浸漬温度490℃の場合—

Photo. 1 に浸漬時間20minにおける合金層の組織写真を示す。形成される合金層は浸漬時間50minまで変わらず、鉄鋼を熔融亜鉛メッキした場合（浸漬温度：

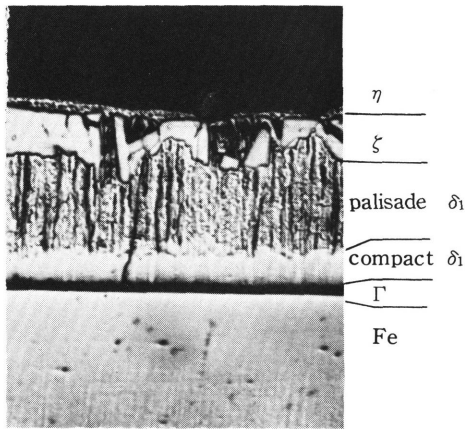


Photo. 1 Structure of the alloy layers at 490°C×20 min (×250)

約 460℃) に形成される組織と同様に下側の鉄素地から Γ , δ_1 , ξ および η の各相が観察される。 δ_1 相は鉄側の compact δ_1 と亜鉛側の palisade δ_1 の二相が観察される。

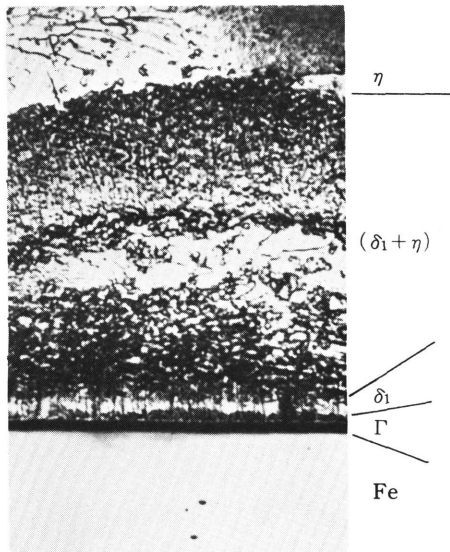


Photo. 2 Structure of the alloy layers at 490°C×100 min (×125)

Photo. 2 に浸漬時間 100min における合金層の組織写真を示す。これによると、 ξ 相が存在せず下側の鉄素地から Γ , δ_1 , $(\delta_1+\eta)$ および η の各相が観察される。また、 $(\delta_1+\eta)$ 混合相が η 相中に浮遊する。すなわち、剥離現象が起っているのが認められる。

— 浸漬温度 500℃ および 510℃ の場合 —

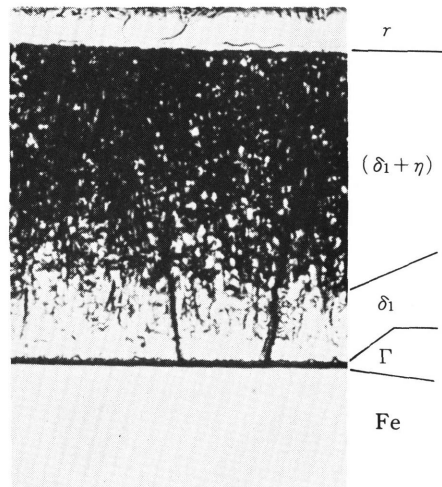


Photo. 3 Structure of the alloy layers at 500°C×20 min (×250)

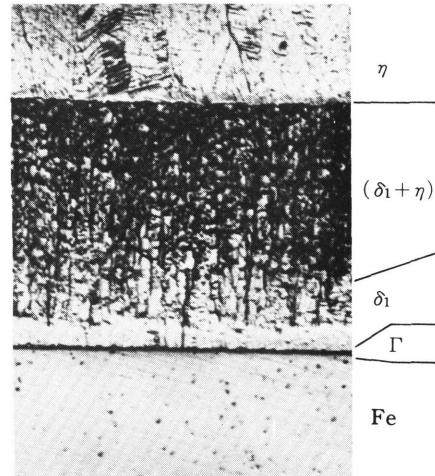


Photo. 4 Structure of the alloy layers at 510°C×20 min (×250)

Photo. 3, 4 にそれぞれ 500℃×20min, 510℃×20min における合金層の組織写真を示す。形成される合金層は浸漬時間 20min までは両浸漬温度とも変わらず、Photo. 2 と同様に下側の鉄素地から Γ , δ_1 , $(\delta_1+\eta)$ および η の各相が観察される。これらの組織観察の結果より、両浸漬温度において ξ 相は観察されない。また、浸漬が短時間の場合は δ_1 と η との間に $(\delta_1+\eta)$ 混合相が認められるが、浸漬が長くなると両浸漬温度ともこの $(\delta_1+\eta)$ 混合相が η 相中に浮遊する。すなわち、剥離現象が起っているのが認められる。

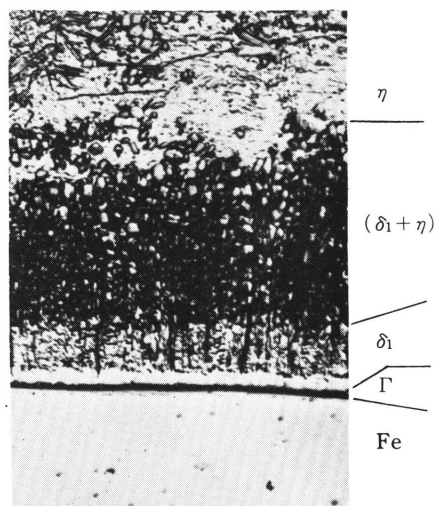


Photo. 5 Structure of the alloy layers at 500°C × 100min (×125)

Photo. 5 は500°C × 100minにおける合金層の組織で、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剝離現象を示した部分である。

3-2 合金層の成長

浸漬温度 490°C, 500°C および 510°C における各合金層の厚さと浸漬時間の関係を両対数でプロットしたものを各々Fig. 2, 3 および 4 に示す。各図とも図中の点を黒く塗りつぶしたものは先に述べた $(\delta_1 + \eta)$ 混合相が剝離したことを示す。

— 浸漬温度490°Cの場合—

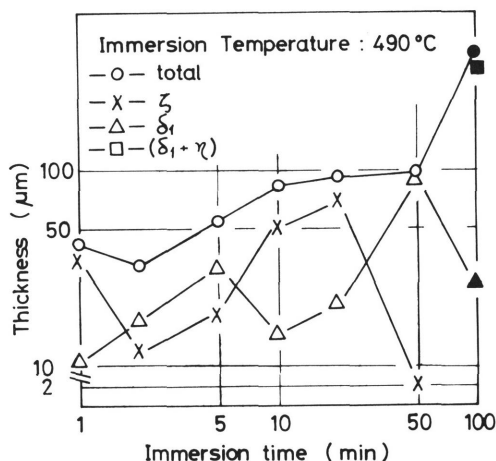


Fig. 2 Relation between alloy layer thickness and immersion time

Fig. 2 に示すごとく各合金層の厚さは非常に複雑な挙動を示す。すなわち、 ζ 層は浸漬時間50minでその

厚さが急激に減少し、浸漬時間 100min では消失して存在せず、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相が出現する。全合金層厚さは ζ 層が消失し、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相が剝離を起す浸漬時間 100min で急激に厚くなり、逆に δ_1 層厚さは低下する。

— 浸漬温度500°Cの場合—

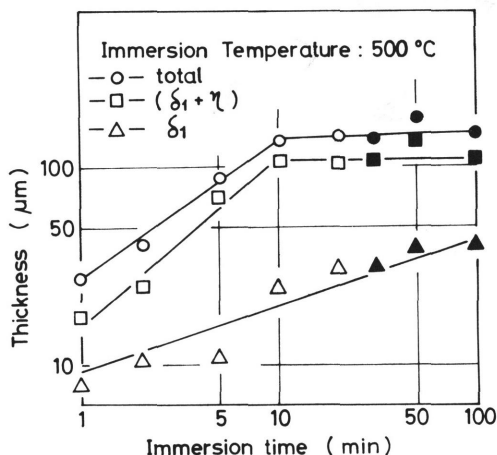


Fig. 3 Relation between alloy layer thickness and immersion time

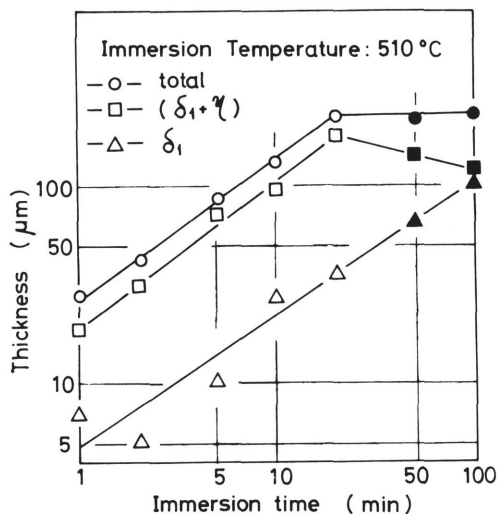


Fig. 4 Relation between alloy layer thickness and immersion time

Fig. 3 に示すごとく全合金層厚さおよび $(\delta_1 + \eta)$ 混合層厚さは浸漬時間10minまでは浸漬時間とともに増加するが、10min以上に浸漬時間が長くなり $(\delta_1 + \eta)$ 混合相が剝離を起すと、それぞれ140 μ 、110 μ とほぼ一定の厚さを示す。 δ_1 層厚さは全浸漬時間を通じて増加し、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剝離が起ってもその増加傾向は変わらない。 Γ 層厚さは全浸漬時間を通じて1 ~

2 μ とほぼ一定の厚さを示す。

— 浸漬温度510℃の場合—

Fig. 4 に示すごとく各合金層厚さは浸漬温度 500℃の場合と同じ傾向を示し、全合金層厚さおよび ($\delta_1 + \eta$) 混合層厚さは浸漬時間20minまでは浸漬時間とともに増加し、($\delta_1 + \eta$) 混合相の剥離が起ると、それぞれ220 μ 、150 μ とほぼ一定の厚さを示す。 δ_1 層厚さは全浸漬時間を通じて増加し、($\delta_1 + \eta$) 混合相が剥離を起してもその増加傾向は変わらないが、浸漬温度 500℃の場合よりその増加の割合が大きい。 Γ 層厚さは浸漬温度 500℃の場合と同様に1~2 μ と一定の厚さを示す。

3-3 鉄 量

全反応鉄量(Δw)は一般に $\Delta w = at^n$ (t : 浸漬時間, $a \cdot b$: 定数) で表わされる。 n 値は種々の値が報告されているが、 $n=1.0$ となる温度域を linear range (490℃~520℃)、 $n=0.5$ となる温度域を parabolic range (480℃以下および520℃以上) と呼ばれている。

浸漬温度 490℃、500℃および510℃における各鉄量と浸漬時間の関係を両対数でプロットしたものを各々 Fig. 5、6および7に示す。各図とも図中の点を黒く塗りつぶしたものは先に述べた ($\delta_1 + \eta$) 混合相が剥離したことを示す。

各浸漬温度における合金層中の鉄量と熔融亜鉛中へ溶け出した鉄量の実験値の和を求めると、全反応鉄量

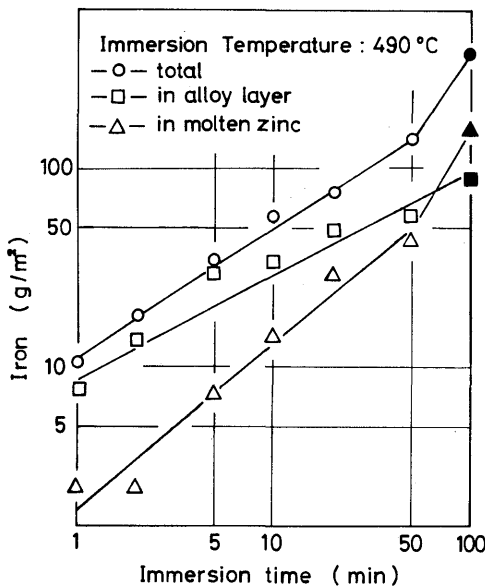


Fig. 5 Relation between iron and immersion time

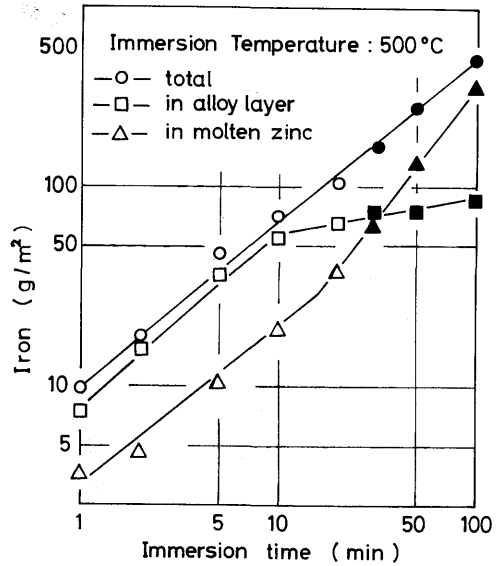


Fig. 6 Relation between iron and immersion time

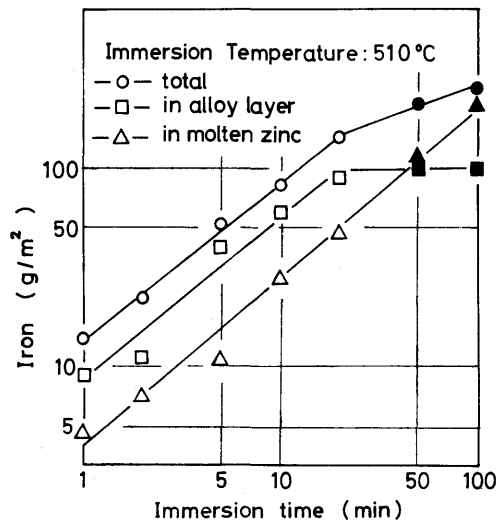


Fig. 7 Relation between iron and immersion time

と良く一致することにより、その各々の鉄分析方法により求められた鉄量の相互関係について言及するに信頼できる値と思われる。

— 浸漬温度490℃の場合—

Fig. 5 に示すごとく全反応鉄量および熔融亜鉛中へ溶け出した鉄量はともに浸漬時間50minまで浸漬時間とともに増加し、浸漬時間 100minで δ 相が消失し、($\delta_1 + \eta$) 混合相が出現すると急激に増加する。合金層中の鉄量は全浸漬時間を通じて増加し、出現する相が変化しても変わらない。

—浸漬温度500℃の場合—

Fig. 6に示すごとく全反応鉄量は全浸漬時間を通じて増加し、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剥離が起ってもその傾向は変わらない。溶融亜鉛中へ溶け出した鉄量は浸漬時間とともに増加するが、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相が剥離を起す浸漬時間30min以降になると増加の割合が大きくなる。合金層中の鉄量は浸漬時間10minまでは浸漬時間とともに増加するが、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剥離が起ると増加の割合がゆるやかになる。

—浸漬温度510℃の場合—

Fig. 7に示すごとく全反応鉄量は浸漬時間20minまでは浸漬時間とともに増加するが、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剥離が起ると、浸漬温度500℃の場合とは異なりその増加の割合がゆるやかとなる。溶融亜鉛中へ溶け出した鉄量は全浸漬時間を通じて増加するが、浸漬温度500℃の場合とは異なり、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剥離が起ってもその増加の割合は変わらない。これに反し、合金層中の鉄量は浸漬温度500℃の場合と同じ傾向を示し、浸漬時間20minまでは浸漬時間とともに増加し、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剥離が起るとほぼ一定の値となる。

4. 考 察

組織観察の結果、鉄と合金層との界面には Γ 相が存在する。この Γ 相は研究者によって存在しない⁵⁾、存在する^{1), 8)}、二重層として存在する³⁾という報告がなされている

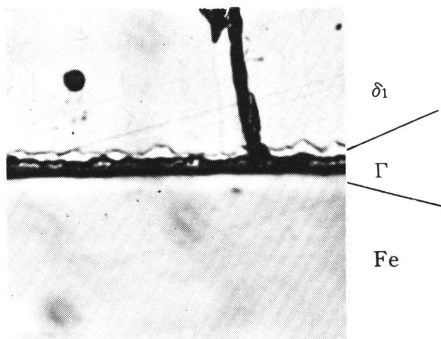


Photo. 6 Structure of the double Γ layer ($\times 1000$)

が、Photo. 6に本研究では Γ 相が二重層として明確に出現することを示す。Horstmannは⁵⁾parabolic rangeにおいて全反応鉄量の増加に対する速度定数の浸漬温度依存性から求めた活性化エネルギーの値と、 Γ 層の成長に対する速度定数の浸漬温度依存性から求めた活性化エネルギーの値とが等しく、linear rangeにおいて Γ 相が出現しないことから、この Γ 相中における拡

散が鉄と溶融亜鉛との反応における律速段階で、 Γ 相が出現しないことが急激なattackが起る原因と考えている。しかしながら、linear rangeにおいても本研究のごとく Γ 相が出現していることから、 Γ 相が出現しないことがlinear attackの原因とは考えられない。

δ_1 層は $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剥離が起っても成長する。Photo. 1に示すごとく δ_1 層にはcompact δ_1 とpalisade δ_1 の存在が認められる。この両層間には結晶学的差異がないにもかかわらず、Photo. 7の組織を観察するとpalisade δ_1 中に亜鉛の侵入が認められる反面、compact δ_1 中には亜鉛の侵入が認められない。このことより、compact δ_1 は亜鉛の侵入を防ぐものと思われる。

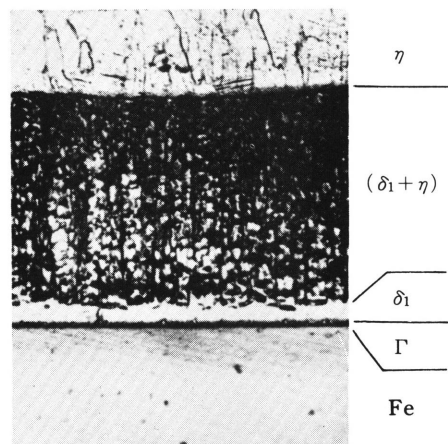


Photo. 7 Structure of the alloy layers at 500°C \times 20 min ($\times 250$)

ξ 層はlower parabolic rangeにおいて浸漬時間が長くなるとその厚さが減少するという報告があるが、浸漬温度490℃においても浸漬時間50minで厚さが減少しており、浸漬時間100minでは消失して $(\delta_1 + \eta)$ 混合相が出現する。これらのことから ξ 相は形成されると亜鉛の侵入を防ぐが、浸漬時間が長くなると消失し、亜鉛の侵入が大きくなると思われる。

$(\delta_1 + \eta)$ 混合相は ξ 相が消失すると出現し、浸漬時間とともに成長するが、100 μ ~ 150 μ の厚さに達すると η 相中に剥離する。

Fig. 2 ~ Fig. 7に示した合金層の成長および各鉄量と浸漬時間との関係を整理し、その時間指数をTable 2に示す。浸漬温度490℃の場合各鉄量と浸漬時間との間に一定の関係が成り立つが、Fig. 2に示すごとく合金層の成長は非常に複雑なため整理できない。

浸漬温度490℃の場合全反応鉄量の時間指数が0.61であり、合金層中の鉄量の時間指数も0.52であること

Table 2 Values of exponents for the amount of iron and the growth of the alloy layers

| Temperature | Iron | Time (min) | Thickness | Time (min) |
|-------------|--|------------|--------------------------|------------|
| 490°C | Δw : 0.61 | ≤ 50 | — | — |
| | Fe(A) : 0.52 | ≤ 100 | | |
| | Fe(M) : 0.83 | ≤ 50 | | |
| 500°C | Δw : 0.82 | ≤ 100 | $d\tau$: 0.71 | ≤ 10 |
| | Fe(A) : 0.86 | ≤ 10 | $d\tau \approx 110(\mu)$ | ≥ 10 |
| | Fe(A) : 0.20 | ≥ 10 | dM : 0.90 | ≤ 10 |
| | Fe(M) : 0.80 | ≤ 20 | $dM \approx 110(\mu)$ | ≥ 10 |
| | Fe(M) : 1.33 | ≥ 20 | $d\delta$: 0.28 | ≤ 100 |
| 510°C | Δw : 0.80 | ≤ 20 | $d\tau$: 0.71 | ≤ 20 |
| | Δw : 0.36 | ≥ 20 | $d\tau \approx 220(\mu)$ | ≥ 20 |
| | Fe(A) : 0.84 | ≤ 20 | dM : 0.75 | ≤ 20 |
| | Fe(A) ≈ 100 (g/m ²) | ≥ 20 | $dM \approx 150(\mu)$ | ≥ 20 |
| | Fe(M) : 0.85 | ≤ 100 | $d\delta$: 0.68 | ≤ 100 |

Δw : iron weight loss
 Fe(A) : iron in the alloy layers
 Fe(M) : iron in the molten zinc
 $d\tau$: total thickness
 dM : $(\delta_1 + \eta)$ thickness
 $d\delta$: δ_1 thickness

よりparabolic range と思われるが、浸漬時間が長時間になると、浸漬時間の経過とともにparabolic な反応からlinear な反応に移行するので、この490℃はparabolic range と linear range との中間の温度と思われる。

浸漬温度 500℃および 510℃における全反応鉄量の時間指数はそれぞれ0.82と0.80となり、linear 的挙動に近づく。

浸漬温度 490℃において浸漬時間が 100 minになると δ 相が消失して $(\delta_1 + \eta)$ 混合相が出現し、全反応鉄量および溶融亜鉛中へ溶け出した鉄量が急激に増加することより、 δ 相は亜鉛の侵入を防ぎ、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合相は δ 相に比して鉄を通しやすと思われる。また、 $(\delta_1 + \eta)$ 混合層厚さの時間指数は浸漬温度 500℃で0.90、510℃で0.75と他の相より大きく、その成長は拡散と亜鉛の侵入により起ると思われる。

δ_1 層厚さの時間指数は浸漬温度500℃と510℃とで異なり、Hershmanの報告とほぼ同じ傾向を示すが、その理由については、現段階では解明できない。合金層厚さは浸漬温度500℃および510℃ともに0.71であり、0.5 より大きい。また、浸漬時間が延びると成長がゆるやかになるが、ほぼ一定の厚さを示す。これはともに $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の影響と思われる。

合金層中の鉄量の時間指数は浸漬温度 500℃で0.86、510℃で0.84と合金層厚さの時間指数より大きい。したがって、各合金層中の鉄濃度は浸漬時間とともに大きくなるとと思われる。

溶融亜鉛中へ溶け出した鉄量は各浸漬温度とも約

0.8となる。

5. 結 言

本研究の浸漬温度、浸漬時間の範囲内では次の事が結論づけられる。

1. δ 相は亜鉛の侵入を防ぐが、浸漬時間が長くなるにつれその厚さが薄くなり、ついには消失して $(\delta_1 + \eta)$ 混合相が出現する。

2. $(\delta_1 + \eta)$ 混合相は100 μ ～150 μ の厚さになると η 相中へ浮遊し、剥離現象を起す。その成長は拡散と亜鉛の侵入により起ると思われる。

3. 浸漬温度490℃はparabolic range と linear range との中間の温度であり、浸漬温度 500℃および 510℃はlinear range に属する。

4. 合金層中の鉄量と合金層厚さの浸漬時間に対する変化は同じ傾向を示すが、時間指数は鉄量の方が僅かに大きい。

5. 浸漬温度500℃および510℃において、全反応鉄量、合金層中の鉄量および溶融亜鉛中へ溶け出した鉄量は $(\delta_1 + \eta)$ 混合相の剥離が起るまで浸漬時間に対して同じ傾向を示す。

本報は鉄-亜鉛間の反応に関する基礎的研究の中間報告であり、今後さらに総合的検討を加える予定である。

References

- 1) H. Bablik, F. Götzl, R. Kukaczka; Korrosion u. Metallschutz, Vol. 21, p. 1, (1945)
- 2) D. Horstmann; Stahl u. Eisen, Vol. 80, p. 1531, (1960)
- 3) A. A. Hershman; Proc. Seventh Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Paris, 1964, Oxford, Pergamon P., p. 189, (1967)
- 4) A. A. Hershman; Proc. Eighth Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, London, 1967, London, Industrial Newspapers Ltd., p. 3, (1969)
- 5) D. Horstmann, F. K. Peters; Proc. Ninth Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Düsseldorf, p. 75, (1971)
- 6) 日本分析化学会編; 分析化学便覧, 丸善, p. 285, (1967)
- 7) M. Hansen, K. Anderko; Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, p. 737, (1959)
- 8) C. Allen, J. Mackowiak; Corrosion Sci., Vol. 3, p. 87, (1963)
- 9) F. Sjoukes; Metal Finishing J., Oct., p. 238, (1971)