鉄とビスマス-亜鉛融液との反応

若松良徳* 大西正己* 下崎敏唯**

*九州工業大学工学部物質工学科

**九州工業大学機器分析センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 3 (1995), pp. 277-283

Reaction between Iron and Bismuth Zinc Melt

Yoshinori Wakamatsu*, Masami Onishi* and Toshitada Shimozaiki**

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu

**Center for Instrumental Analysis, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu

Fe specimens were annealed in molten Bi containing 1-20 mass%Zn at 553 to 673 K, in order to investigate the structures of Fe-Zn alloy layers formed by reactive diffusion between Fe and molten Bi-Zn. On surfaces of the specimens, seven kinds of alloy layers composed of the following Fe-Zn intermetallic phases were formed depending on the annealing condition: (1) Γ , (2) Γ and Γ_1 , (3) Γ , Γ_1 and δ_1 , (4) Γ , Γ_1 , δ_1 and ζ , (5) Γ , δ_1 and ζ , (6) δ_1 and ζ , and (7) ζ . The structure of the alloy layer changed in order of (1)→(2)→(3)→(4), (1)→(2)→(3)→(5) or (1)→(3)→(7) with increasing Zn content of molten Bi and in order of (7)→(6)→(5)→(4) with annealing time in molten Bi saturated with Zn. It seems that the Fe-Zn intermetallic phase having zinc activity approximately equal to that of molten Bi-Zn is formed at an outer surface of the alloy layer and that the lag in the appearance of δ_1 , Γ and Γ_1 phase layers in the molten Bi saturated with Zn is caused by the formation of ζ phase layer having a non-equilibrium composition ranging from the δ_1 to ζ phases.

(Received July 28, 1994)

Keywords: iron, bismuth zinc melt, hot dipping, reactive diffusion, iron zinc alloy layer, intermetallic phase, formation process, growth kinetics

I. 緒 言

合金化溶融亜鉛めっき皮膜は耐食性、塗装性および溶接性に優れているが、プレス加工すると鋼素地から剝離しやすい。剝離は素地に接した脆い Γ 相の層内あるいはその近傍を起点として伝播し⁽¹⁾⁻⁽³⁾, Γ 層の厚さが厚いほど著しい⁽²⁾⁻⁽⁴⁾ので、めっき皮膜の組織に及ぼす鋼の含有成分⁽²⁾⁽⁵⁾, 溶融Znめっき浴のAl含有量⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 合金化温度⁽⁸⁾や時間⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 合金化後の冷却速度⁽⁸⁾などの製造条件の影響が種々調べられてきた。しかし、溶融Znめっき皮膜を加熱して合金化する方法を採用する限り、Fe濃度の高い合金相の成長を阻止し得ない⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾ので、 Γ 層の存在しないめっき皮膜を得ることが困難であるように考えられる。

プレス加工性の良い合金化溶融Znめっき皮膜の製造法を開発するには、Fe-Zn合金層の形成反応に関する基礎的な研究の蓄積が必要であるとの観点から、著者らは先に⁽¹²⁾Znを少量添加したPb融液中におけるFeの合金層形成反応を調べた。その結果、Znの融点以下の温度ではFe-Zn拡散対⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾と同様の過程を経てFe-Zn合金相が逐次形成すること、また加熱条件によっては Γ 層の存在しない合金層が得られることを見出した。しかし、Pbは融点が十分に低くないために、合金層形

成反応の初期過程までを明らかにするには至らなかった。

本研究では、BiもまたFeと反応しないことに着目して、Bi-Zn融液中におけるFeの合金層形成反応を調べた。Pb-Zn融液では十分に明らかにすることのできなかった合金層形成反応の初期過程や合金層の組織に及ぼす融液中のZn濃度の影響などについて報告する。

II. 実験方法

既報⁽¹²⁾と同じ化学組成を有する純度が99.9 mass%の冷間圧延鋼板(厚さ2 mm)を9 mm×9 mmの寸法に切断して鏡面に仕上げた後、脱脂してFe試料とした。Bi-Zn融液は純度が99.999 mass%のBi粒と99.9 mass%のZn片を用いて作製し、Biの量を20~25 g一定としてZn添加量(添加後のZn濃度)を1~20 mass%の範囲で種々変えた。Bi-Zn融液の温度は553~673 K, Fe試料の加熱時間は3.6~176.4 ksの範囲とし、加熱は既報⁽¹²⁾に準じて内部を約 5×10^{-3} Paの真空にした内径14 mm, 長さ130~150 mmの石英カプセル中で行った。

加熱後のFe試料については、9 mm×9 mm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HNO₃が3 vol%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 の濃度分布を EPMA で測定した。測定は Fe $K\alpha$ 線について行い、Fe の質量分率 M から純 Fe を 100% としたときの Fe $K\alpha$ 線の相対強度 I を求める際には、既報⁽¹²⁾と同じ標準試料から得た下式を用いた。

$$I = 34.973M^3 - 60.711M^2 + 125.91M - 0.197 \quad (1)$$

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 合金層の組織

Fig. 1 は本実験で得られた合金層の断面における典型的な顕微鏡組織を示す。いずれも、下部が素地であり、中央の帯状の箇所が合金層である。(b), (c), (f) および (h) で黒く見える上部の箇所は試料の埋め込みに用いた樹脂であり、(b) と (c) を除く合金層の上部には Bi が存在している。これらの Bi は試料を融液から取り出すときに付着したものであり、Bi 中には凝固時に晶出したとみられる針状の Zn が存在している。純 Bi 融液は純 Fe に対するぬれ性が悪いので、(b) と (c) の合金層に Bi が付着していない理由については、おそらく融液中の Zn 濃度が低いため、また融液に接して形成された合金相の Fe 濃度が高いためであると考えられる。

Fig. 2 は Fig. 1(a) と (b) に示した 2 つの試料について、合金層の断面における Fe 濃度を素地から表面に向けて EPMA で線分析したときの結果である。素地部の線分析曲線を省略した関係上、純 Fe を 100% とした相対強度で Fe $K\alpha$ 線の強度を示した。図中の 4 組の破線は式 (1) から求めた Γ , Γ_1 , δ_1 ならびに ζ 相の平衡組成範囲⁽¹⁴⁾に対応する Fe $K\alpha$ 線の相対強度を示す。これらとの比較から、曲線 (b) すなわち Fig. 1(b) の合金層は Γ 単相で構成されているものと見なし得る。曲線 (b) では Fe $K\alpha$ 線の相対強度が 16~17% 付近でもクニックを生じているが、この箇所のクニックには再現性が認められなかった。

Fig. 2 EPMA line analysis for cross sections of the same specimens as shown in Fig. 1(a) and (b).

測定に用いた EPMA は電子ビームの半径およびステージスキップの最小ステップ幅がいずれも 0.5 μm と大きいこと、さらに狭い領域を拡大して測定したことがこのようなクニックを生じた原因であると考えられる。曲線 (a) に見られるように、Fig. 1(a) の合金相は δ_1 相から ζ 相までの幅広い組成範囲を有しているが、この相は ζ である。Fe-Zn 拡散対の加熱初期に単相として出現した ζ 相⁽¹³⁾ の場合も、Fig. 2(a) とほぼ同様の組成が得られた。

Fig. 1(c) および (d) と同じ試料の断面を EPMA で線分析したときの結果をそれぞれ Fig. 3(a) と (b) に示す。曲線 (a) の δ_1 相の平衡組成範囲内と ζ 相の平衡組成近傍ならびに曲線 (b) の相対強度が 37% 付近に見受けられるクニックは上述の EPMA

Fig. 1 Photomicrographs of cross sections of Fe specimens annealed in molten Bi containing various amounts of Zn for 90 ks at various temperatures.

(a) 553 K, 10 mass%; (b) 593 K, 2 mass%; (c) 593 K, 3 mass%; (d) 593 K, 10 mass%; (e) 633 K, 5 mass%; (f) 633 K, 10 mass%; (g) 673 K, 5 mass%; (h) 673 K, 7 mass%; (i) 673 K, 10 mass%.

の性能上生じたものである。これらの線分析曲線との比較から、Fig. 1(c)の合金層は Γ と Γ_1 の2相、同じく(d)の合金層は Γ 、 δ_1 および ζ の3相で構成されていることがわかる。

Fig. 4はFig. 1(e)と(f)に示した2つの試料についての線分析結果である。(f)の試料については、Fe素地に接した、黒く見える厚さが薄い層とその上の厚さが薄い、白く見える層の両方を同時に判別できるような結果が得られなかったため、線分析曲線を2本示した。(b)は白い層、(c)は黒い層が検出されたときの結果であり、(c)についてはFe濃度の低い領域を省略した。これらの結果から、Fig. 1(f)の合金層は Γ 、 Γ_1 、 δ_1 および ζ の4相、またFig. 1(e)の合金層は Γ 、 Γ_1 および δ_1 の3相で構成されていることがわかる。

Fig. 5は加熱時間が90 ksのときの加熱温度 T ならびにBi融液へのZn添加量 C_{Zn} と形成した合金層の組織との関係を示す。 δ_1 相については、Fig. 1(i)に見受けられるように、組織がpalisade δ_1 と称される柵状層とcompact δ_1 と称される無地層の2層となる場合があったので、柵状層を $P.\delta_1$ 、無地層を $C.\delta_1$ として示した。また、 $C.\delta_1$ 層が出現しないときの δ_1 相は

Fig. 3 EPMA line analysis for cross sections of the same specimens as shown in Fig. 1(c) and (d).

Fig. 4 EPMA line analysis for cross sections of the same specimens as shown in Fig. 1(e) and (f).

Fig. 5 Variation of microstructure of Fe-Zn alloy layer with annealing temperature T and Zn content C_{Zn} of molten Bi for Fe specimens annealed for 90 ks.

柵状組織がかならずしも鮮明でない場合も見受けられたが、すべて $P.\delta_1$ とした。 $P.\delta_1$ 層と $C.\delta_1$ 層については、組織や化学的性質が異なり、両層の境界で微小硬度や濃度が急激に変化するため、異種相であるとする見解⁽¹⁵⁾も存在するが、X線回折の結果から同一相⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾であると見なされている。図中の×印は合金層の形成が認められなかった範囲であり、破線はBi融液中のZnの溶解度曲線⁽¹⁸⁾である。これより、 $C.\delta_1$ 層はZn添加量が多く、加熱温度が高いときだけ形成すること、 ζ 相はZn添加量が溶解度近くまで増加しないと形成されないこと、Zn添加量の増加に伴って合金層の表面における形成相がFe濃度の高い相から低い相に変わることがわかる。

2. 形成相の厚さ

Fig. 6は673 K、90 ksの加熱で形成した個々の合金相および合金層全体の厚さ W とZn添加量 C_{Zn} との関係を示す。 Γ 相と Γ_1 相については、ともに厚さが薄く、相境界が不規則に波打っているために、それぞれを区別して測定することが困難であったので、両相の合計厚さを示した。 Γ 相と Γ_1 相の合計厚さは他の合金相がまだ形成されていないZn添加量が5 mass%のときに最も厚く、Zn添加量が10 mass%以上で $P.\delta_1$ 層と $C.\delta_1$ 層を合わせた δ_1 相全体の厚さがほぼ一定になり、14 mass%以上では ζ 相および合金層全体の厚さがほぼ一定になっている。

Fig. 7は加熱時間が90 ksのときの種々の温度における ζ 相の厚さ W とZn添加量 C_{Zn} との関係を示す。Zn添加量がある値に達すると、 ζ 相の厚さが一定になる傾向はすべての加熱温度について認められ、そのZn添加量の値は加熱温度が高いほど大きい。また、一定値に達したときの厚さも ζ が単相として形成される553 Kの場合を除くと、高温ほど厚いことがわかる。Fig. 5に示した全体を黒く塗りつぶした記号は ζ 相の厚さが一定になったZn添加量である。いずれもBi融液中のZnの溶解度とほぼ一致しているため、それらのZn添加量で ζ 相の厚さが一定になったのは、それ以上Zn添加量を増やしても融液中のZn濃度が変わらないためであると考えられる。

Fig. 6 Relationship between Zn content C_{Zn} of molten Bi and thickness W of Fe-Zn intermetallic phase layers for Fe specimens annealed for 90 ks at 673 K.

Fig. 7 Relationship between Zn content C_{Zn} of molten Bi and thickness W of ζ phase layer for Fe specimens annealed for 90 ks at various temperatures.

Fig. 8 は同じく加熱時間が 90 ks のときの種々の温度における δ_I 相全体の厚さ W と Zn 添加量 C_{Zn} との関係を示す。 δ_I 相についても、加熱温度が高いほど、厚さが一定になる Zn 添加量の値が大きく、また一定値に達したときの厚さも厚い傾向が認められる。Fig. 5 に示した半分黒く塗り潰した記号は δ_I 相の厚さが一定になった Zn 添加量である。これより、 δ_I 相の厚さはその上に ζ 相が形成されないと、一定にならないことがわかる。

Fig. 8 Relationship between Zn content C_{Zn} of molten Bi and thickness W of δ_I phase layer for Fe specimens annealed for 90 ks at various temperatures.

3. Zn 添加量と合金層表面の形成相との関係

Fig. 5 に示したように、Zn 添加量によって合金層の最表面に形成される合金相が異なるので、融液中の Zn の活量と合金層表面の形成相との関係を調べてみた。

Fig. 9 は Zn の活量 a_{Zn} -組成 C_{Zn} 曲線を本実験の加熱温度における Bi-Zn 融液(実線)と 673 K の Fe-Zn 系(破線)⁽¹⁹⁾について示したものである。Bi-Zn 融液の Zn の活量については、加熱温度における測定値が見当たらなかったため、純 Bi 融液中での値を 0, Zn の溶解度における値を 1 とし、その間を直線近似した。それらの直線上の記号は合金層表面の形成相を示し、例えば丸印は該当する加熱温度と Zn 添加量で表面に ζ 相が形成したことを意味している。Fe-Zn 系の活量-組成曲線との比較から、 ζ 相が表面に形成されたときの Bi-Zn 融液の Zn の活量は、いずれも ζ 相の Zn の活量の範囲内にあることがわかる。 ζ 相と同様の結果は δ_I 相についても認められ、不完全ではあるが、 Γ_I 相と Γ 相についても認められる。したがって、合金層の表面には Bi-Zn 融液の Zn の活量に見合った Fe-Zn 合金相が形成された可能性が強い。

このような結果が得られた理由としては、Bi-Zn 融液と合金層との界面では両者の間には平衡関係が成立しているためであると考えられる。ちなみに、平衡関係が成立しているときは、融液に接した Fe-Zn 合金相表面の Zn の化学ポテンシャル μ_{Zn}^S が界面における融液のそれ μ_{Zn}^L と等しいので、式(2)に示すように、両者の標準化学ポテンシャル $\mu_{Zn}^{\circ S}$ と $\mu_{Zn}^{\circ L}$ が等しいと仮定すれば、式(3)と(4)から式(5)が得られる。

$$\mu_{Zn}^{\circ S} = \mu_{Zn}^{\circ L} \quad (2)$$

$$\mu_{Zn}^S = \mu_{Zn}^{\circ S} + RT \ln a_{Zn}^S \quad (3)$$

$$\mu_{Zn}^L = \mu_{Zn}^{\circ L} + RT \ln a_{Zn}^L \quad (4)$$

$$a_{Zn}^S = a_{Zn}^L \quad (5)$$

ここで、 a_{Zn}^S および a_{Zn}^L はそれぞれ界面における Fe-Zn 合金相

Fig. 9 Relationship between Zn concentration C_{Zn} and activity a_{Zn} in molten Bi-Zn at various temperatures compared with that in Fe-Zn binary system at 673 K. Various kinds of symbols on solid lines represent outermost phases of Fe-Zn alloy layers formed on surfaces of Fe specimens in molten Bi-Zn.

および Bi-Zn 融液の Zn の活量である。通常、Zn の融点以外の温度では式(2)が成立しないので、Bi-Zn 融液と表面相との間に平衡関係が成立しているとしても、本実験の加熱温度で式(5)が成立しているとは言い難い。しかし、 a_{Zn}^s が a_{Zn}^L に近い値を有している可能性は十分考えられる。おそらく、Bi-Zn 融液の Zn の活量に見合った Fe-Zn 合金相が合金層の最表面に形成されたのは、Bi-Zn 融液と合金層との界面では、両者の間にほぼ平衡関係が成立しているためである。

4. 加熱温度と合金層の組織との関係

Fig. 5 の溶解度曲線より右側の範囲では、合金層の組織に Zn 添加量の影響が認められず、組織は加熱温度にのみ依存している。そこで、この範囲における合金層の組織について、既報⁽¹³⁾の Fe-Zn 拡散対の結果との比較を試みた。Fig. 10 は比較結果を示し、Fe-Zn 拡散対では加熱温度のみならず加熱時間を変えて合金層の組織を調べたので、横軸には加熱時間の対数を取り、Pb-Zn 融液と Fe との反応で得られた結果⁽¹²⁾についても併記した。なお、Fe-Zn 拡散対および Pb-Zn 融液と Fe との反応の結果については、 Γ_1 相が形成し始める温度と時間を

Fig. 10 Variation of microstructure of Fe-Zn alloy layer with annealing temperature T and time t . Results obtained from Fe specimens annealed in molten Bi containing 10 mass% Zn for 90 ks compared with those from Fe-Zn diffusion couples and reaction of Fe with molten Pb containing 10 mass% Zn.

測定していないので、 Γ , Γ_1 , $P\delta_1$ および ζ の 4 相から成る合金層の範囲を Γ , $P\delta_1$ および ζ の 3 相の範囲に含めて示した。 $P\delta_1$ と ζ の 2 相から成る組織を除くと、本実験においても Fe-Zn 拡散対の場合と同様の組織が得られ、それらの温度範囲についても、Fe-Zn 拡散対の結果とはほぼ一致していることがわかる。Fe-Zn 拡散対の結果は加熱時間の経過に伴って合金相が逐次形成し、高温ほど相形成の潜伏期間が短いことを示しているので、本実験で得られた Zn 過飽和融液中における合金層の組織の温度依存性については、合金相の逐次形成現象と潜伏期間の温度依存性に起因するものと考えられる。

5. 加熱時間と合金層の組織との関係

$P\delta_1$ と ζ の 2 相から成る組織が本実験で得られなかった理由としては、その組織が得られる範囲から実験温度や時間が外れていたためであると考えられたので、加熱時間を種々変えて合金層の組織を調べた。

Fig. 11 は Bi 融液への Zn 添加量を Zn の溶解度以上の 10 mass% として 553 K で加熱したときの結果である。加熱時間が 14.4 ks の(a)では、形成した ζ 相が円錐状を呈し、 ζ 相の形成されていない箇所も見受けられる。このような組織が得られたのは、加熱温度が低いために ζ 相の核形成が困難であったた

Fig. 11 Photomicrographs of cross sections of Fe specimens annealed in molten Bi containing 10 mass% Zn at 553 K for various periods of time. (a) 14.4 ks, (b) 57.6 ks, (c) 176.4 ks.

めであると考えられる。加熱時間が 57.6 ks の (b) では円錐状 ζ 相が横方向に連なって層状化し、176.4 ks の (c) では ζ 層中に粒状の δ_1 相が見受けられる。(c) と同様の組織は Fe-Zn 拡散対の場合にも出現した。Fig. 2(a) に示したように、単相として形成されたときの ζ 層は δ_1 相の平衡組成範囲をも含む非平衡な濃度を有しているの、粒状 δ_1 相は Fe 素地と ζ 層との界面で形成されたものではなく、 ζ 層の内部から直接析出した可能性が高い。Fig. 5 の Zn 添加量が 2 mass% のときの 553 K の結果に見受けられるように、Zn 添加量が少ないために ζ 相が形成されないときの合金層中には、Fig. 11(c) よりもかなり短い 90 ks の加熱時間で δ_1 相のみならず Γ_1 相と Γ 相も形成されている。したがって、Zn 過飽和融液中でこれらの相が潜伏期間を経て形成されるのは、非平衡な濃度を有する ζ 相の形成が原因であると考えられる。

Fig. 12 は Zn 添加量を同じく 10 mass% として 593 K で種々の時間加熱したときの結果である。この場合は加熱温度が高いためか、Fig. 11(c) とほぼ同様の組織が 14.4 ks の加熱で得られた。加熱時間が長くなると、 ζ 層中の粒状 δ_1 相は数を増すとともに横方向に連なって層状化し、やがて ζ 相が 2 層に分断された。(b) はこの段階の組織を示している。(c) も 3 層で合金層が構成されているが、Fe 素地に接した厚さの薄い、黒く見える層は Γ 相である。(b) の Fe 素地に接した ζ 層を既報⁽¹³⁾に従って ζ' 層と称することになると、 ζ' 層と Fe 素地との間に Γ 相がレンズ状に出現し、その後層状に成長するのに伴って ζ' 層は消失した。 ζ' 層の出現と消失の過程は既報⁽¹³⁾の Fe-Zn 拡散対の場合とまったく同じであり、Fe-Zn 拡散対における δ_1 相と Γ 相も上記とまったく同様の過程を経て形成された。593 K では加熱温度が低いため、 Γ_1 相の形成過程までを明らかにすることができなかったが、Bi-Zn 融液と Fe との反応においても Fe-Zn 拡散対の場合と同様に、 $\zeta \rightarrow \delta_1 \rightarrow \Gamma \rightarrow \Gamma_1$ の順に合金相が逐次形成されるものと考えられる。

Fig. 13 は Zn 添加量を 10 mass% として 613 K で加熱したときの加熱時間の平方根と形成した合金相の厚さとの関係を示す。図中には、613 K における Fe-Zn 拡散対⁽¹³⁾ならびに Pb-Zn 融液と Fe との反応⁽¹²⁾で得られた結果も併記した。一点鎖線で示した t_1 および t_2 はそれぞれ Fe-Zn 拡散対で得られた $P\delta_1$ および Γ 相の出現時間であり、 t_3 は同じく $P\delta_1$ 相の成長速度が急増し始める時間である。本実験においても、 t_2 付近で Γ 相が形成し、 t_3 付近から $P\delta_1$ 相の成長速度が増大し始めていること、さらに層成長曲線自体が Fe-Zn 拡散対の結果とほぼ一致していることがわかる。合金相の形成過程のみならず成長挙動についても、Fe-Zn 拡散対の場合とほぼ同様の結果が得

Fig. 13 Relationship between annealing time t and thickness W of Fe-Zn intermetallic phase layers for Fe specimens annealed in molten Bi containing 10 mass% Zn at 613 K compared with the results in Fe-Zn diffusion couples and reaction of Fe with molten Pb containing 10 mass% Zn at 613 K.

られたのは、Zn を過飽和に添加したときの Bi 融液は固体の純 Zn との間にはほぼ平衡関係を有しているため、つまり Zn の化学ポテンシャルが固体の純 Zn の値に近いためであると考えられる。

IV. 結 論

Zn を 1~20 mass% 添加した 553~673 K の Bi 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、濃度および厚さを調べた。得られた結果は次の通りである。

(1) 加熱後の Fe 試料表面には、① Γ 相、② Γ および Γ_1 相、③ Γ , Γ_1 および δ_1 相、④ Γ , Γ_1 , δ_1 および ζ 相、⑤ Γ , δ_1 および ζ 相、⑥ δ_1 および ζ 相ならびに⑦ ζ 相の 7 種類の組織を有する合金層が得られた。

(2) Zn 添加量の増加に伴って合金層の組織は①→②→③→④と変化し、加熱温度によっては①→②→③→⑤あるいは①→③→⑦と変化した。Zn 添加量の増加に伴って合金層表面の形成相が $\Gamma \rightarrow \Gamma_1 \rightarrow \delta_1 \rightarrow \zeta$ と変化するの、融液中の Zn の活量に見合った Fe-Zn 合金相が表面に形成されるためである。

(3) Zn 過飽和融液中における合金層の組織は加熱時間の経

Fig. 12 Photomicrographs of cross sections of Fe specimens annealed in molten Bi containing 10 mass% Zn at 593 K for various periods of time. (a) 14.4 ks, (b) 57.6 ks, (c) 176.4 ks.

過に伴って⑦→⑥→⑤→④と変化した。 $\zeta \rightarrow \delta_1 \rightarrow \Gamma \rightarrow \Gamma_1$ の合金相の形成順序はFe-Zn拡散対の場合と全く同じであり、合金相の成長挙動についてもFe-Zn拡散対の場合とほぼ同様の結果が得られた。このような結果が得られたのは、Zn過飽和融液中ではZnの化学ポテンシャルが固体の純Znの値に近いためである。

(4) Zn過飽和融液中では、Fe素地との界面近くの ζ 層内に δ_1 相が出現し、その結果 ζ 層が2層に分断された。Zn過飽和融液中で加熱時間の経過に伴って合金相が逐次形成するのは、加熱初期に単相として出現する ζ 層が δ_1 相の平衡組成範囲をも含む非平衡な濃度を有しているためである。

本研究の実験を遂行するに際しては、元九州工業大学生、野村雅樹氏(現在：新日鐵化学㈱)にご協力いただきました。同氏のご協力に対して感謝します。

文 献

- (1) 中森俊夫, 坂根 正, 須藤忠三, 澁谷敦義: 鉄と鋼, **77**(1991), 963.
- (2) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72**(1986), 997.
- (3) 安田 顯, 磯部 誠, 飛山洋一, 大和康二: 鉄と鋼, **77**(1991), 1184.
- (4) 須藤忠三, 中森俊夫, 西原 実: 鉄と鋼, **66**(1980), 73.
- (5) 浦井正章, 有村光史, 堺 裕彦: 鉄と鋼, **77**(1991), 971.
- (6) 日戸 元, 山崎恒友, 森田矩夫, 矢部克彦, 板東誠志郎: 鉄と鋼, **70**(1984), 1719.
- (7) 浦井正章, 有村光史, 寺田 誠, 山口雅彦, 堺 裕彦, 野村伸吾: 鉄と鋼, **77**(1991), 971.
- (8) 櫻井理孝, 張 力偉, 田尻泰久, 近藤隆明: 鉄と鋼, **77**(1991), 979.
- (9) 大西正巳, 若松良徳, 佐々木輝憲, 相良 学: 日本金属学会誌, **36**(1972), 1196.
- (10) 大西正巳, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, **37**(1973), 724.
- (11) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Z. Metallk., **65**(1974), 656.
- (12) 若松良徳, 榎本弘人, 下崎敏唯, 大西正巳: 鉄と鋼, **80**(1994), 231, N253.
- (13) M. Onishi, Y. Wakamatsu and H. Miura: Trans. JIM, **15**(1974), 331.
- (14) O. Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 172.
- (15) M. A. Ghoniem and K. Löhberg: Metall, **26**(1972), 1026.
- (16) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Z. Metallk., **67**(1976), 694.
- (17) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Z. Metallk., **68**(1977), 359.
- (18) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, American Society for Metals, Ohio, (1986), 553.
- (19) W. Oelsen: Arch. Eisenhüttenwes., **51**(1980), 457.