

## 論 文

UDC 621.793.5 : 669.586.5

連続溶融亜鉛メッキ操業における鋼板と溶融亜鉛合金間の  
反応量の推測方法について\*

山 口 洋\*\*・久 松 敬 弘\*\*\*

A Method for Estimating Amount of Reaction Between Steel  
Sheet and Liquid Zinc Alloy in Continuous Galvanizing

Hiroshi YAMAGUCHI and Yoshihiro HISAMATSU

## Synopsis:

1) Arithmetical formulae have been derived on the amounts of dissolved iron into a galvanizing bath and iron in alloy layers in the continuous sheet galvanizing process influenced by working conduction, such as the aluminium content in the bath, the line-speed and the temperature of the sheet.

First the quantities of dissolved iron  $\Delta W_1$  (g/m<sup>2</sup>) and iron in the alloy layer  $\Delta W_2$  (g/m<sup>2</sup>) are studied in relation to three separate variables; the aluminium content in the bath,  $y$  (%), the immersion time,  $t$  (sec), and the temperature of the sheet,  $\theta$  (°C). Then equations of first degree or second degree are derived from these studies, and these equations are combined to arithmetical formulae using the common conditions in these studies. For example, the formulae for the bath containing 0.12-0.14% Al is as follows:

$$\Delta W_1 = (0.299 + 0.048 t) \cdot (2.22 - 6.77 y) \cdot (0.233 + 0.00154 \theta)$$

$$\Delta W_2 = (0.132 + 0.075 t) \cdot (17.47 - 231 y + 784 y^2) \cdot (-0.027 + 0.00206 \theta)$$

2) A study has been carried out to estimate the aluminium concentration in the coating on the basis of the quantity of iron in the alloy layer. The aluminium concentration in the alloy layer is lower than that estimated from the equilibrium diagram.

(Received Dec. 14, 1972)

## 1. 緒 言

連続溶融 Zn メッキにおける、鋼板とメッキ浴を構成する溶融 Zn 合金との反応の形態および反応量に関する研究結果を前報<sup>1)</sup>に報告した。われわれは 0.1~0.2% Al を含むメッキ浴を用いる連続溶融 Zn メッキにおいて、操業時に発生するドロス量を低減することを主目的に、メッキ操業一般の改善に関する提言を目指している。

この目的のためには、考えられるすべての操業条件下における鋼板と溶融 Zn 合金との反応量をまず明らかにしなければならない。そこでわれわれは、前報におけるような基礎研究にとどまらず、操業状況に適合した反応量に関する実験式を作成し、これらを取りまとめることにした。

なお前報における溶融 Zn メッキ実験では、すべてメ

ッキ浴に浸漬する直前の鋼板は塩化亜鉛-塩化アンモンフラックスを付着することによつて清浄性を保つ、いわゆるフラックス法を用いている。しかし連続溶融 Zn メッキにおいては、フラックスを用いる Cook-Nortman 法はむしろ特殊であり、Sendzimir 法に代表されるような還元性雰囲気下で鋼板を清浄に保つて Zn メッキを行なう方法が主流である。そこで今回は大部分の実験を水素還元雰囲気下で行ない、現場操業に適合させた。また Fe 反応量は前報で明らかにしたごとく、Fe 溶出量と合金層を形成した Fe 量 (合金層中の Fe 量) とに分離されるので、それらを分離して前報と同様な方法で種々な条件下で求め解析した。

また連続溶融 Zn メッキにおいて形成される合金層は

\* 昭和47年12月14日受付

\*\* 三井金属鉱業(株)中央研究所

\*\*\* 東京大学工学部冶金学科 工博

Fe, Zn, Al の3元素からなっている. この合金層が短時間の浸漬 (1~3 sec) の間に形成されるときに, どのような物質移動があるかを知るためには, 合金層中の Fe 量のみならず合金層中の Al 量を知る必要がある. また合金層中の Al 量を知ることは, 連続溶融 Zn メッキの物質収支を検討する上でも必要になる.

## 2. 試料と実験方法

本報告は大きくわけて Fe 溶出量および合金層中の Fe 量を数式化する研究と, 合金層中の Fe, Al の含有比率に関する研究とに2分される.

### 2.1 Fe 反応量の数式化に関する研究

#### 2.1.1 水素炉法

実験に用いた鋼板は, 実際のメッキラインに流すSPC冷間圧延鋼板である. 鋼板の組成は 0.047% C, 0.21% Mn, 0.012% S, 0.007% P であった.

溶融 Zn メッキ浴の調整は, 電気亜鉛を融解後 0.22% の電気鉛を添加し, その後所定量の Al をあらかじめ普通純度アルミニウム地金により調整した 10% Al-Zn 母合金の形で溶解することにより行なつた. メッキ浴の温度は全実験を通じて 465°C に保つた.

実際の作業において Fe はメッキ浴中に飽和しているので, 本実験でも Fe が飽和となるように, メッキ浴中の Al 濃度 (以下浴 Al 濃度とする) に応じ 4% Fe-

Zn 母合金を適量添加した. Al 濃度により Fe 添加量を変えたのは, Fe 飽和濃度が浴 Al 濃度の上昇に伴い減少することによるものである. すなわち同水準の Fe を添加すると, 浴 Al 濃度が高い場合に過剰となる Fe はメッキ浴中で金属間化合物を形成してこれが試片に付着し, 重量測定および分析からなる定量操作に大きな害をあたえるからである. Fe 添加量は, 浴 Al 濃度が 0~0.06% のとき 0.030%, 0.09~0.15% のとき 0.020%, 0.18~0.30% のとき 0.015% としたこの添加濃度を決定した研究については次報に述べるが, 一部の値については, 本報 5. でその妥当性を検討する. また上記のように Fe を添加した状態を, 以後簡単のため Fe 飽和の状態あるいは条件とする.

実験では, 鋼板を 25×200×0.3 mm の大きさに切断し, 脱脂後これをいくえにも折り曲げて, 管状炉に入れやすい塊状とした試料を用いた. 試料表面積をとくに大きくとつたのは, 誤差を減少させるためである.

実験装置を Fig. 1 に示す. Zn 合金を黒鉛るつぼ 13 中で融解後, ジャッキ 16 によつて電気炉ごともち上げて図のようにセットする. もち上げる際にはガス流入口 3 から N<sub>2</sub> ガスを流し, 石英管の先端まで十分に空気を N<sub>2</sub> ガスによつて置換するようにする. つぎにこの N<sub>2</sub> ガスを H<sub>2</sub> ガスによつて置換する. またこの間に均熱部 4 および 5 はそれぞれ 800°C および 600~470°C に

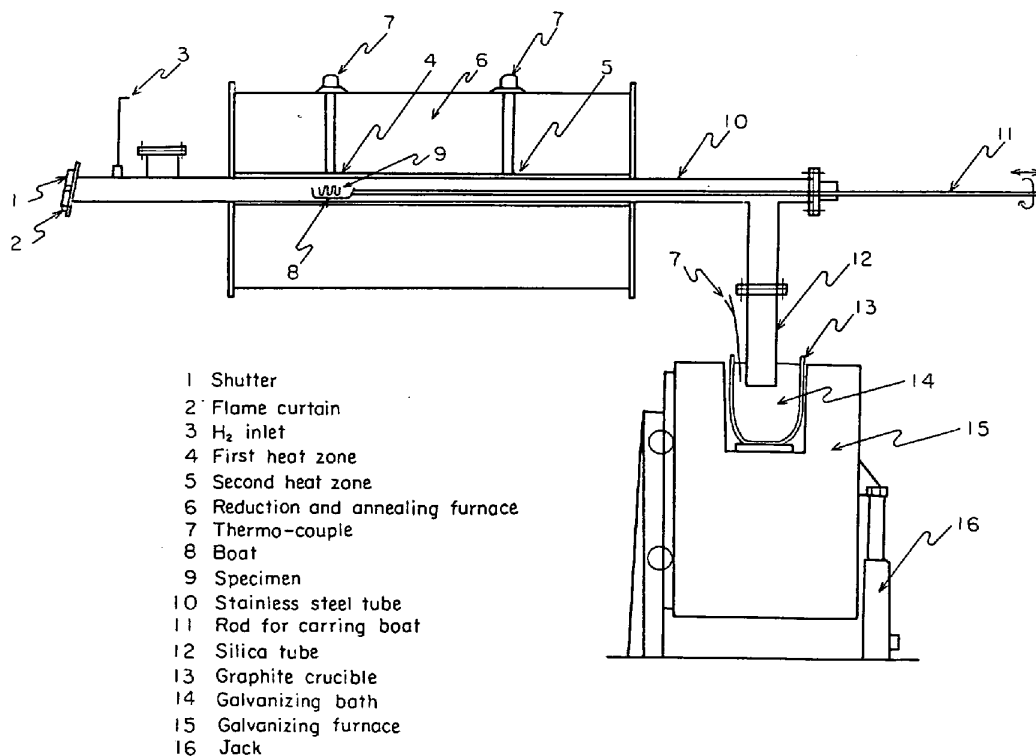


Fig. 1. Apparatus for galvanizing in hydrogen atmosphere.

加熱しておく。

塊状に折り曲げられた鋼板は、秤量後内部から突き出されたボートに乗せ、フレームカーテン 2 を通してすばやく第 1 均熱部 4 へ移動される。移動はすみやかに行なわれるので、この間の鋼板の酸化は少ない。第 1 均熱部では現場ラインと同様鋼板の焼鈍と同時に酸化膜の還元を行なう。第 1 均熱部に 10 min 保持した後、第 2 均熱部に移す。ここに 10 min 保持することによつて、所定の温度に鋼板およびボートを冷却する。なおこの第 2 均熱部の温度がメッキ浴へ入る直前の鋼板の温度であるとして、これを以後鋼板の温度と称する。

第 2 均熱部に 10 min 保持した後、鋼板はすばやくメッキ浴の直上に移し、ガイド棒 11 を回転して試料をボートからメッキ浴上へ落とす。メッキ浴中に沈んだ試料は、所定のメッキ時間後工具により引き上げ、簡易遠心分離機にかけメッキ板を得た。

得られたメッキ板から Fe 溶出量、合金層中の Fe 量を求める方法は、前報とまったく同様である。すなわちメッキ板のメッキ層を酸によつて除去後、秤量して Fe 減量  $\Delta W$  を求める。また除去したメッキ層中の Fe を分析し、これから Zn( $\eta$ ) 層中の Fe 分を差し引いて合金層中の Fe 量  $\Delta W_2$  を求める。 $\Delta W$  から  $\Delta W_2$  を差し引いた値が Fe 溶出量  $\Delta W_1$  である。

なお別に、石英管 12 の端部に  $H_2$  ガス流出パイプをつけたゴム栓をつけ、 $800^\circ C$  で還元後  $500^\circ C$  とした鋼板をこの上に落とし、室温まで清浄なまま冷却して Fe 減量のブランク値  $e_1$  を求めた。5 回のくり返しの結果  $e_1 = 0.31 \pm 0.077 \text{ g/m}^2$  であつた。このブランク値を前報のフラックス操作によるブランク値  $e_1$  におきかえて用いた。またメッキ浴中に Fe を添加した場合には、その濃度と Zn 付着量とによつて適当な補正を行ない、メッキ層の大部分をなす Zn( $\eta$ ) 層中の Fe 重量を、Fe 反応量の中に入れていないように注意した。

#### 2.1.2 フラックス法との比較

水素還元法とフラックス法とによる Fe 反応量の差異の有無に関する検討も行なつた。この場合フラックス法に使用した鋼板は、水素炉法の場合と同一の冷間圧延板を用い、これに  $800^\circ C \times 10 \text{ min}$  の焼きなましをほどこして使用した。メッキ浴中の Fe は飽和濃度とし、浴 Al 濃度を変化させた。浸漬時間は 30 sec 一定とした。水素炉法を用いる場合の鋼板の温度は  $500^\circ C$  とした。フラックス法による場合のメッキ方法は、前報と同じ通常の方法である。

#### 2.1.3 浴中 Fe 濃度の影響

浴中の Fe 濃度による Fe 反応量の変化についてもし

らべた。この際のメッキ条件は、メッキ浴の Al 濃度 0.15%，浸漬時間 30 sec，鋼板の温度  $500^\circ C$  とした。

#### 2.2 合金層中の Al 量の推定

メッキ層にもちきたされる Al 量を考えるのに、まずメッキ層を構成する  $\eta$  層中の Al 濃度は浴濃度と同一とみなせる (5. において考察する) とすれば、合金層中の Al 濃度を求めればよい。実操業条件での短い浸漬時間を念頭におけば、合金層の金属間化合物相は浴中の Al 濃度によつてかわる。そこで簡単のため、浴 Al 濃度を変化させたときの合金層中の Al/Fe 比を分析により求めた。

メッキ板の作成は、フラックス法を用い、メッキ浴温度  $465^\circ C$  の条件下で、浴 Al 濃度を 0.10~0.30% と段階的に変えて行なつた。この際に用いた鋼板は、市販軟鋼板 SPC-1 材であり、その組成は 0.03% C, 0.22% Mn, 0.012% P, 0.010% S であつた。メッキ浴は電気亜鉛、電気鉛、普通アルミニウム地金を用いてつくり、Fe は添加しなかつた。メッキ浴中への浸漬時間は、実操業の場合よりやや長い、実験精度を考慮して 10 sec とした。得られたメッキ板は、合金層を含む全メッキ層を 10% HCl 溶液によつて溶解分離し、その溶液中の全 Fe, Al 量を分析定量した。メッキ層の溶解分離の際鋼板の素地も同時に溶解しないように、Fe 分析用の試料を溶解する際にはインヒビターを使用した。メッキ板は HCl 溶液中へ 40 min 浸漬して合金層を完全に溶解するようにした。Fe の分析はロダゲンアンモニウム、Al の分析はアルミノンをそれぞれ用いる比色法によつた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 Fe 反応量に関する実験結果

##### 3.1.1 フラックス法と水素炉法との相異

2.1.2 にのべた実験により得られた結果を Fig. 2 に示す。図に見るように鋼板をメッキ浴中に浸漬する直前の処理方法として、フラックス法を用いた場合と水素還元を用いた場合とで、Fe 反応量に大きな差異はない。

##### 3.1.2 メッキ浴中の Fe 濃度の影響

2.1.3 に述べた 0.15% Al 浴について得られた結果を Fig. 3 に示す。図にみるように Fe 溶出量はメッキ浴中の Fe 濃度によつて変化するが、合金層中の Fe 量は影響を受けない。この実験結果により、実用的な Fe 反応量を求める際は現場条件と同じ Fe 飽和の条件にしなれば、測定値の有効性がないことがわかる。

##### 3.1.3 浴 Al 濃度による影響

Fe 飽和の条件下で浴 Al 濃度を 0.09% から 0.30% まで変化させて実験を行なつた。鋼板の温度は  $500^\circ C$ 、

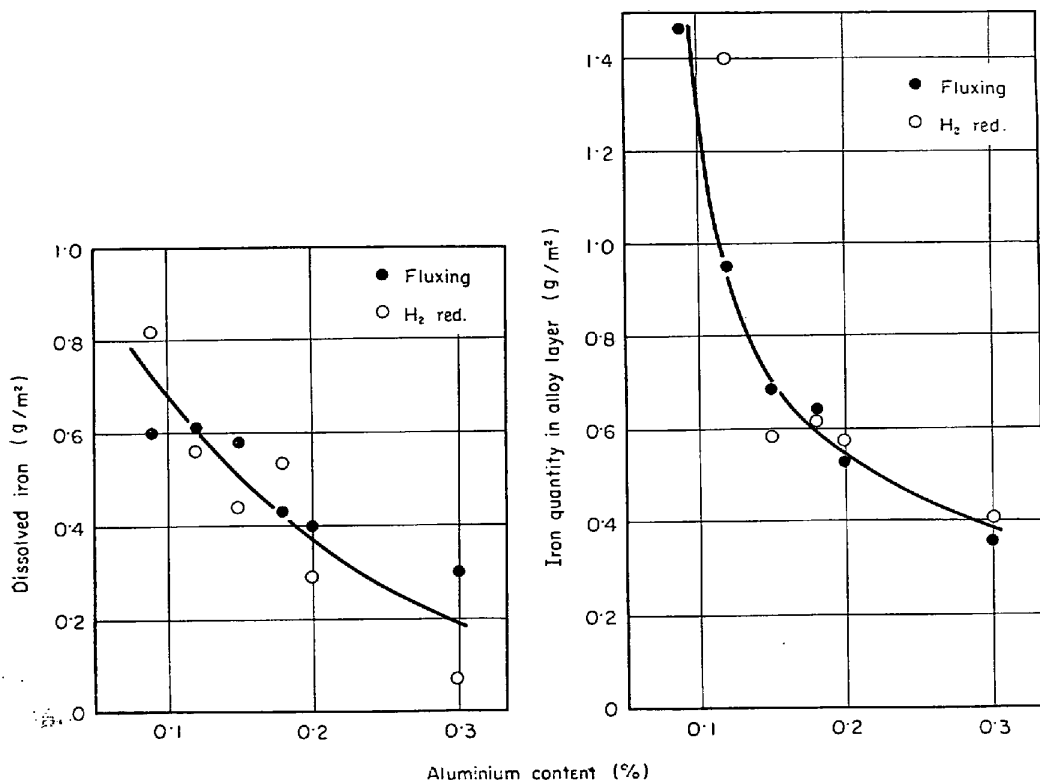


Fig. 2. Relation between quantity of reacted iron and aluminium content in galvanizing bath with two different pretreatment method, as hydrogen reduction and chloride fluxing.

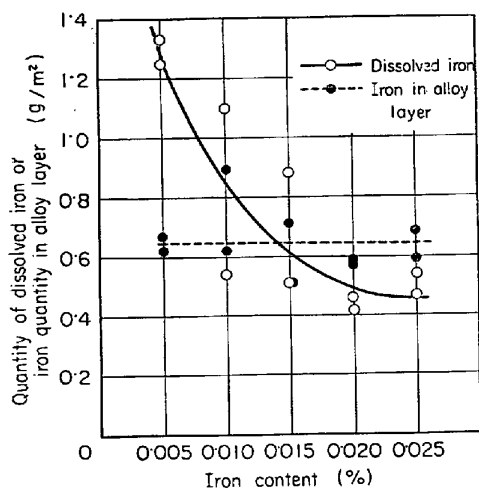


Fig. 3. Influence of iron content in galvanizing bath on quantity of reacted iron. (0.15% Al, immersion time : 30 sec)

浸漬時間は 30 sec とした。

得られた結果を Fig. 4 に示す。なお Fig. 4 および後出の Fig. 5~6 にしるす直線および曲線は、最小 2 乗法により統計的に計算した回帰直線および回帰 2 次曲線である。得られた回帰線の方程式も同時に記入した。

3.1.4 浸漬時間の影響

Fe 反応量の浸漬時間による影響を、浴 Al 濃度が 0.12% と 0.18% との 2 つの条件下で試験した。浸漬時間は

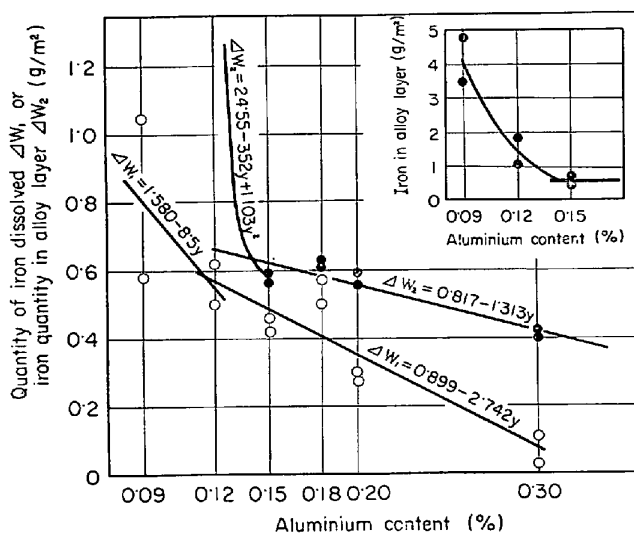


Fig. 4. Quantity of reacted iron vs. aluminium content in galvanizing bath saturated with iron. (immersion time : 30 sec)

Al による抑制効果がある incubation period<sup>1)2)</sup> 内で変化させた。鋼板の温度は 500°C, メッキ浴中の Fe は飽和の条件とした。浴 Al 濃度を 2 水準としたのは、浴 Al 濃度が 0.1~0.3% の範囲内では前報および後述の 3.2 から明らかのように、0.15% を境に合金層の形態が変わるからである。

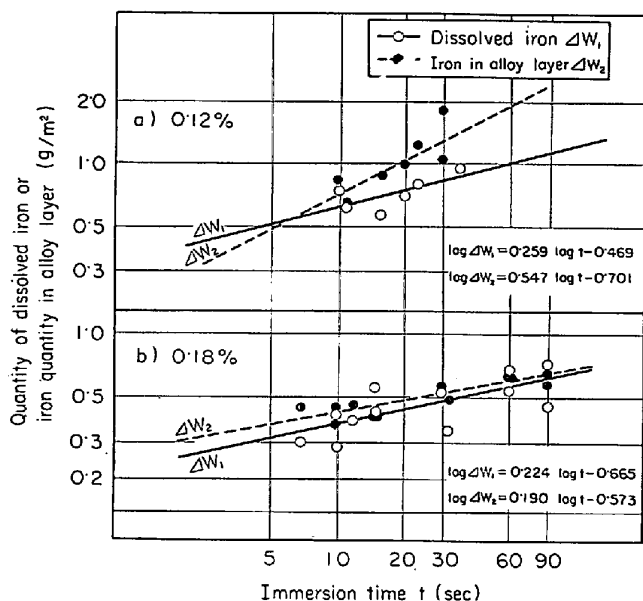


Fig. 5. Variation with immersion time of quantity of reacted iron. (iron saturated bath)

得られた結果を Fig. 5(a)(b) に示す. 図から0.12%Al の条件の場合の方が, 浸漬時間による変化が大きいことがわかる.

実際の連続溶融 Zn メッキにおける浸漬時間は 2~3 sec 程度であるので, このようなごく短時間における反応量を推定するため, Fig. 5 においてえられた両対数グラフ下の回帰直線を短時間側に外そうした. そのようにして得られた値を普通グラフ上に表示すると, 時間:1~4 sec の範囲内ではほぼ直線関係をもっていたので, それらについて回帰直線を求めた. 計算結果を以下に示す.

0.12%Al の場合  $\Delta W_1 = 0.299 + 0.048 t$   
 $\Delta W_2 = 0.132 + 0.075 t$   
 0.18%Al の場合  $\Delta W_1 = 0.194 + 0.026 t$   
 $\Delta W_2 = 0.245 + 0.026 t$

3.1.5 鋼板の温度の影響

メッキ浴にはいる鋼板の温度による Fe 反応量の変化を調べるため, 鋼板の温度を 460°~600°C の範囲に変化させて実験を行なった. 浴Al濃度は前項における理由と

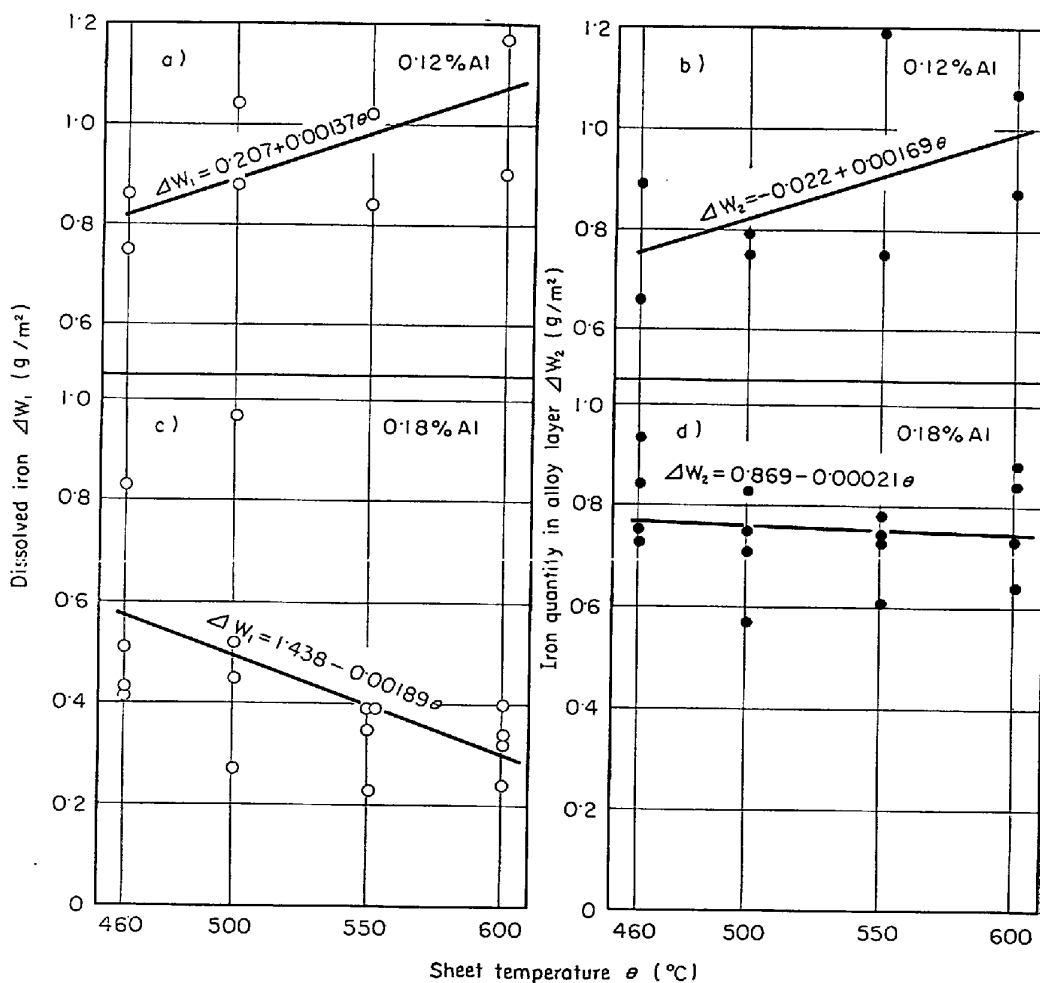


Fig. 6. Relation between sheet temperature and quantity of reacted iron. (immersion time : 30sec, iron centent in bath : 0.01%)

同じ理由から、0.12% と 0.18% との 2 水準とした。浸漬時間は 30 sec とした。

得られた結果をまとめて Fig. 6(a)~(d) として示す。図にみるように、鋼板の温度による反応量変化の勾配は、0.12% の場合は正、0.18% の場合は負となっている。この勾配が正となるのは、反応温度の上昇に伴うものであり、むしろ当然と考える。一方勾配が負になる理由は勾配が正となった浴 Al 濃度 0.12% の場合の合金層は  $\delta$  相からなるのに対し、負となる浴 Al 濃度 0.18% の場合は合金層が  $Fe_2Al_5$  相からなっていることに起因すると考えるべきであろう。しかし  $Fe_2Al_5$  相がこのような現象をもたらした根本的な原因はわからない。

### 3.2 メッキ層中の Al の分析

#### 3.2.1 合金層中の Al および Fe 量に関する実験

分析によつて合金層をも含むメッキ層中の Al, Fe 量を求め、同時に重量測定によつてメッキ層全重量も求めた。全メッキ層は合金層とそこにある Zn 層 ( $\eta$  相) からなる。本実験の場合メッキ浴中にはとくに Fe を添加していないので、分析定量された Fe はすべて合金層中の Fe と考えられる。この Fe 量を Fig. 8(a) に示した。Fig. 7 には分析した Al 量をメッキ層重量で割つて、Al 量をメッキ層中の Al 濃度としてあらわした。図からわかるように、全メッキ層中の Al 濃度は浴 Al 濃度より高い。したがつて逆に現場において、浴 Al 濃度をメッキ層から求める場合には、合金層部を含まない  $\eta$  相のみを分離採取しなければならないことがわかる。

合金層中の Al 量は、分析 Al 濃度から  $\eta$  層中の Al 量をさし引くことによつて推定できる。 $\eta$  層中の Al 量を(メッキ層重量)・(浴 Al 濃度)という計算によつて推

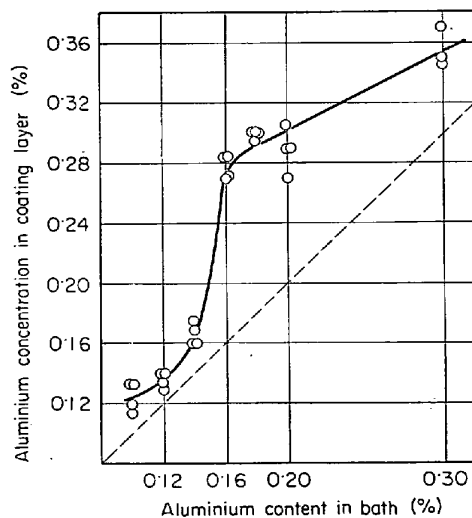


Fig. 7. Relation between aluminium concentration in coating layer and aluminium content in bath. (immersion time : 30 sec)

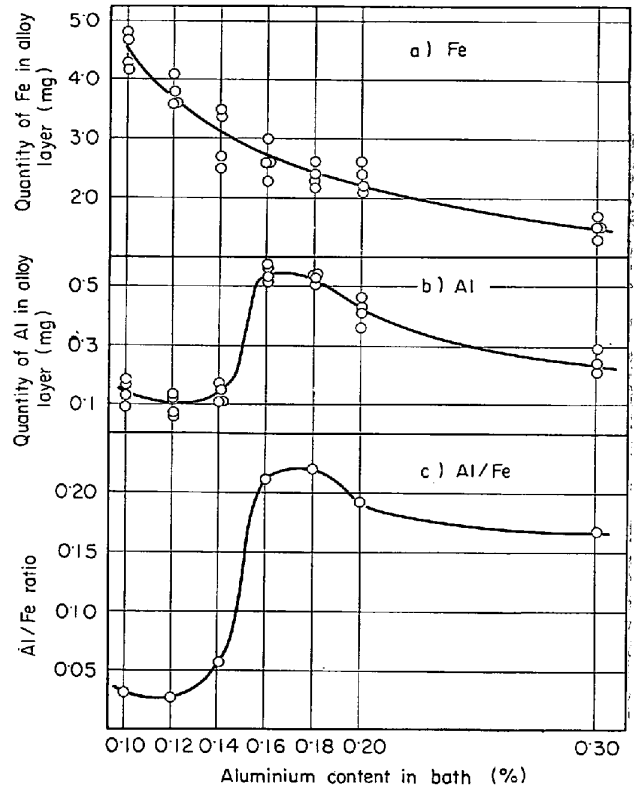


Fig. 8. Influence of aluminium content in galvanizing bath on quantity of Fe and Al in alloy layer. (sample size : 30×50 mm, immersion time : 30 sec)

測し、合金層中の Al 量を計算した結果が Fig. 8(b) である。

Fig. 8(a)(b) に示した合金層中の Fe 量と Al 量から Al/Fe 比を求め Fig. 8(c) を得た。Fig. 8(c) から浴 Al 濃度 0.15% を境に、浴 Al 濃度がそれより低い場合には Al/Fe 比はおよそ 0.04 であり、それより高い場合はおよそ 0.2 と大きく変わっていることがわかる。これは前報にも報告したように、0.15% Al を境にして合金層をなす化合物相が  $\delta(FeZn_7)$  相から  $Fe_2Al_5$  相に変わるためであると考えられる。

#### 3.2.2 市販亜鉛鉄板のメッキ層中の Al 分析

本研究における実験および推論をたしかめるため、市販亜鉛鉄板のメッキ層中の Al を分析した。供試材の Zn 目付量は 295 g/m<sup>2</sup> (両面の付着量の合計値を示す) であつた。このメッキ層の外側からまず 36% 分をはがしてその中の Al 濃度を分析すると 0.14% であつた。さらにメッキ層の 50% 分をこれに続いてはがして Al 濃度を分析すると 0.13% であつた。残りのメッキ層の Al 濃度は 3.27% であつた。またメッキ層全体の Al 濃度は 0.22% であつた。

つぎにメッキ層の外側から内側へむけて、Al 濃度を

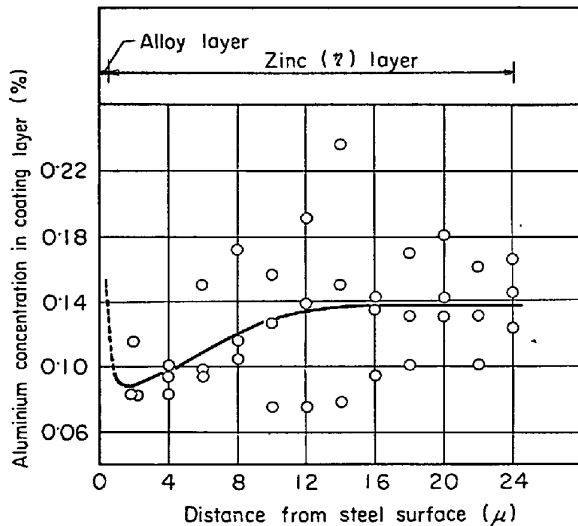


Fig. 9. Variation of aluminium concentration in coating layer with depth.

X線マイクロアナライザーで線分析した。結果をFig. 9に示す。η層-合金層界面の濃度が若干低いことから、濃度拡散層の存在がわかる。また Zn(η) 層内の Al 濃度は場所により非常に異なり一定したものではないこともわかる。

4. メッキ操業条件下での反応量の推定

4.1 Fe 溶出量および合金層中の Fe 量の推定

連続溶融 Zn メッキの操業条件としては、メッキ浴に浸漬する直前の鋼板の温度、ラインスピード、Zn 目付量、メッキ浴を構成する Zn 合金の組成などがあり、管理条件としてメッキ浴温度、浴 Al 濃度などがある。

このうち鋼板とメッキ浴との間の反応に大きく寄与すると考える、浴 Al 濃度  $\gamma$ 、ラインスピード (浸漬時間  $t$ )、鋼板の温度  $\theta$  の影響についてはそれぞれ 3.1.3~3.1.5 で検討を加えた。

これらの実験結果 (浴温 465°C) から、任意の浴 Al 濃度  $\gamma$ 、浸漬時間  $t$ 、鋼板の温度  $\theta$  のもとで Fe 溶出量  $\Delta W_1$  および合金層中の Fe 量  $\Delta W_2$  を求める数式 (1) を考えた。

$$\Delta W_{1 \text{ or } 2} = f_{L,H}(t) \cdot (g(\gamma)_{L,H}/c_{L,H}) \cdot (h(\theta)_{L,H}/d_{L,H}) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $f, g, h$  は関数記号であり、 $c, d$  は定数である。(1)式は次のような組み立て方をした。すなわち  $\Delta W_1$  あるいは  $\Delta W_2$  を求めるには、まず  $f(t)$  によつてごく短時間の浸漬によつて生ずる基礎反応量を求め、これに浴 Al 濃度および鋼板の温度による補正係数を右辺第 2 項および第 3 項のようにそれぞれかけあわせている。補正前の基準は  $\theta = 500^\circ\text{C}$ 、 $\gamma = 0.12\%$  あるいは  $0.18\%$  においた。浴 Al 濃度  $\gamma$  の基準を 2 点おいたのは、合金層の組成が 3.2 に述べたように低 Al 濃度側と高 Al 濃度側とでは異なるからである。このような区分は (1) 式において添字 L, H によつて行なつている。すなわち添字 L, H は浴 Al 濃度  $\gamma$  と Table 1 あるいは Table 2 の第 2 欄の条件にてらし合わせて選択する記号である。

3.1.3~3.1.5 の実験結果にもとづき、 $\Delta W_1$  については Table 1、 $\Delta W_2$  については Table 2 にそれぞれ用いるべき関数および定数を示した。なお (1) 式の適用範囲は  $t = 1 \sim 4 \text{ sec}$ 、 $\gamma = 0.10 \sim 0.30\%$ 、 $\theta = 460 \sim 600^\circ\text{C}$  である。

(1)式を用いて Fe 溶出量  $\Delta W_1$  あるいは合金層中の Fe 量  $\Delta W_2$  を推定する手順は次の 3 手順からなる。

手順 1 : 浸漬時間  $t$  を (メッキ浴中を鋼板がくぐる長さ)/(ラインスピード)の計算により求める。

手順 2 :  $f, g, h, c, d$  の添字 (L あるいは H) を  $\gamma$  によつて選択する。

手順 3 :  $t, \gamma, \theta$  を代入して (1) 式により  $\Delta W_1$  あるいは  $\Delta W_2$  を求める。

以上の手順で  $\Delta W_1$  あるいは  $\Delta W_2$  を求めると、その値は両方とも  $0.1 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$  となる。

4.2 合金層およびメッキ層全体の Al 量の推定

合金層を形成している Al 量 ( $\text{g/m}^2$ ) は、前項の方法によつて求めた合金層中の Fe 量  $\Delta W_2$  に Fig. 8 (c) に示した Al/Fe 比をかけあわせることによつて推定できる。

Table 1. Functions and constants for estimating quantity of dissolved iron.

Capital	Al content in bath (%)	Function	Constant	Experimental condition
Immersion time (t, sec)	$\gamma = 0.10 \sim 0.14$ $\gamma = 0.15 \sim 0.30$	$f_L(t) = 0.299 + 0.048 t$ $f_H(t) = 0.194 + 0.026 t$	— —	$\theta = 500$
Al content in bath (γ, %)	$\gamma = 0.10 \sim 0.12$ $\gamma = 0.12 \sim 0.30$	$g_L(\gamma) = 1.580 - 8.50 \gamma$ $g_H(\gamma) = 0.899 - 2.742 \gamma$	$C_L = g_L(0.12) = 0.558$ $C_H = g_H(0.18) = 0.405$	$\theta = 500$ $t = 30$
Sheet temperature (θ, °C)	$\gamma = 0.10 \sim 0.14$ $\gamma = 0.15 \sim 0.30$	$h_L(\theta) = 0.207 + 0.00137 \theta$ $h_H(\theta) = 1.438 - 0.00189 \theta$	$d_L = h_L(500) = 0.89$ $d_H = h_H(500) = 0.49$	$\theta = 460 \sim 600$ $t = 30$

Table 2. Functions and constants for estimating iron quantity in alloy layer.

Capital	Al content in bath (%)	Function	Constant	Experimental condition
Immersion time (t, sec)	y = 0.10~0.14 y = 0.15~0.30	$f_L(t) = 0.132 + 0.075 t$ $f_H(t) = 0.245 + 0.026 t$	— —	$\theta = 500$
Al content in bath (y, %)	y = 0.10~0.14 y = 0.15~0.30	$g_L(y) = 24.554 - 325.2 y + 1102 y^2$ $g_H(y) = 0.817 - 1.313 y$	$C_L = g_L(0.12) = 1.405$ $C_H = g_H(0.18) = 0.58$	$\theta = 500$ $t = 30$
Sheet temperature ( $\theta$ , °C)	y = 0.10~0.14 y = 0.15~0.30	$h_L(\theta) = -0.022 + 0.00169 \theta$ $h_H(\theta) = 0.869 - 0.00021 \theta$	$d_L = h_L(500) = 0.82$ $d_H = h_H(500) = 0.76$	$\theta = 460 \sim 600$ $t = 30$

浴 Al 濃度 y がわかっている場合には、メッキ層全体の Al 濃度も推定できる。すなわち Al/Fe 比を b, Zn 目付量 (g/m<sup>2</sup>-sheet) を w であらわせば、メッキ層全体の Al 濃度 Y は (2) 式によつて求められる。

$$Y = y + 200 \cdot b \cdot \Delta W_2 / w \dots\dots\dots (2)$$

なぜならば合金層中に存在する Al 量  $b \cdot \Delta W_2$  を目付量で割つて 100 をかければ、合金層に起因する Al 濃度の増分が出る。η 層中の Al 濃度は浴濃度と同一とみなせる (次章にて検討する) とすれば、この Al 濃度に合金層に起因する Al 濃度の増分を加えればメッキ層全体の Al 濃度 Y が推定できる。数値 2 は合金層中の Fe 量と目付量とでは、単位面積の表示方法が異なる\* ための補正值である。

### 5. 考 察

Fig. 3 ~ Fig. 7 に示された水素炉法を用いた今回の報告の Fe 反応に関する測定値のばらつきは、前報におけるフラックス法のそれとくらべて大きい。これは装置自体の問題点のほか、水素還元による Fe 減量誤差 (ブランク値  $e_1$ ) が  $0.31 \pm 0.077 \text{ g/m}^2$  であり、フラックス法による Fe 減量誤差に比べ非常に大きいことに起因すると考える。

3.1.2 に記したメッキ浴中の Fe 濃度の影響に関してさらに検討する。Fe 溶出量は Fe 濃度により大きく影響を受けるが、合金層中の Fe 量はあまり影響を受けなかったという差は、それぞれの Fe 溶出および合金層形成という拡散反応が浴中の Fe 濃度によつて受ける影響が異なるためであると考えられる。すなわち大西ら<sup>3)</sup>は、Fe-Zn 固体間反応における合金層の形成はまずはじめに金属間化合物が形成され、化合物層にむかつて Zn が一方的に拡散侵入するものとするのが妥当と述べている。本実験の場合は、Zn が液相であり Al を含んでいる点これがこれと異なるが、同様に Zn の一方的な拡散を想定すれば、メッキ浴中の Fe 濃度は合金層形成速度に影響を

およぼさないことがうなずける。一方 Fe 溶出はその機構を考えると、溶融 Zn 中に Fe が飽和していない場合は Fe の融液中への溶解であるが、Fe<sup>2+</sup>飽和後の Fe 溶出は一種の濃度勾配による質量移行現象<sup>4)</sup>であると解される。溶解現象による場合の Fe 溶出量は、つぎのように NERNST-BRUNNER の式<sup>5)</sup>を積分することによつて、浴中の Fe 濃度の増加とともに直線的に減少することがわかる。

$$dn/dt = kS(n_s - n)/V$$

t = 0, n = n' の初期条件のもとで積分すれば

$$n - n' = (n_s - n')(1 - \exp(-KSt/V))$$

ここに n, n' : 溶質濃度 n<sub>s</sub> : 飽和濃度

K : 定数, S : 面積, V : 溶媒体積

また (n - n') は Fe 溶出量に相当する。

浴中の Fe が飽和している場合の質量移行現象は、その機構自体わかつていないが、その量はその場合にできる合金層の種類によつてきまるものと推測される。すなわち質量移行量は浴中の Fe 濃度により影響を受けないと考えられる。以上の考察により、Fig. 3 において浴中の Fe 濃度が低い場合は Fe 溶出量は浴中の Fe 濃度とともに直線的に減少し、Fe 濃度が高くなると Fe 溶出量は一定となることを説明することができる。またこの Fe 溶出量が一定となる現象から、0.15% Al 浴に Fe 飽和の条件にするため 0.020% の Fe を添加したことの妥当性がうらづけられる。

Fig. 8 に示した Al/Fe 比は平衡状態<sup>6)</sup>から推定した Al/Fe 比とはまったく合致しない。すなわち平衡状態<sup>6)</sup>では、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 相の組成は Zn 側で Al 45%, Fe 42%, Zn 13% であり、δ相は Zn 88%, Fe 9%, Al 3% 程度であると読みとれる。したがつて合金層として平衡状態<sup>6)</sup>どおりの合金層が生成すれば、Al/Fe 比はそれが δ相のときは約 0.33 であり、それが Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 相のときは 1.1 となるはずである。しかるに実験値は低 Al 濃度側で約 0.04, 高 Al 濃度側で 0.2 であつた。前報でわれわれは種々の文献から、低 Al 濃度側で生成する合

\* 合金層中の鉄量は板の裏表の真の表面積当りの数値であらわした。目付量 (g/m<sup>2</sup>-sheet) は片面の面積当たりであらわされる。



金属層は  $\delta$  相であり、高 Al 濃度側では  $\text{Fe}_2\text{Al}_6$  相であるとした。しかし上記のような実験結果を考慮すると、合金層は平衡状態で考える  $\delta$  相あるいは  $\text{Fe}_2\text{Al}_6$  相とはかなり異なつた化合物からなつてゐることがわかる。

つぎに(2)式の意味をさらに検討してみる。(2)式は厳密には(2')式であらわされる。すなわち Zn 目付量(メッキ層重量)  $\text{g/m}^2$ -Sheet のうち  $\eta$  層の重量を  $w_1$ 、合金層の重量を  $w_2$  であらわし、また  $\eta$  層中の平均 Al 濃度を  $y'$  とすれば、メッキ層全体の Al 濃度  $Y$  は

$$Y = (y' \cdot w_1 + 200 \cdot b \cdot \Delta W_1) / w$$

$$= y' \cdot (1 - w_2/w) + 200 \cdot b \cdot \Delta W_1/w \dots\dots\dots (2')$$

となる。ここで  $w_2/w$  を 0 および  $y'$  を  $y$  と近似すれば(2')式は(2)式に一致する。この近似の妥当性についてつぎに検討する。

前報で検討したように、連続メッキの条件下では合金層の厚みは  $2 \sim 0.1 \mu$  である。一方  $\eta$  層の厚みは  $20 \mu$  程度のものが多い。したがつて  $w_2/w$  をおよそ 0 と近似してもさしつかえないと考える。

一方 Al はメッキ浴から優先的に拡散して Fe-Zn 界面に吸着するような挙動をとり、合金層中の Al 濃度は高いことから、メッキ皮膜の外側部から Fe 側に向けて Al の濃度勾配は負となることが予想される。したがつてこの傾向が強ければ、 $\eta$  層の Al 濃度はメッキ浴 Al 濃度より低くなりうる。この傾向の強さは、鋼板が Zn 浴中に侵入した直後に接した Zn がそのまま製品になるまで鋼板についてまわる傾向の強さ、すなわち合金層となる Al の補給源がどの程度制限されているかに依存する。そこで Zn の動粘性係数  $\nu = 4.59 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、鋼板の移動速度  $u = 150 \text{cm}/\text{sec}$ 、代表長(鋼板が浴中をくぐる長さ)  $x = 300 \text{cm}$  を代入してレイノルズ数  $Re = x \cdot u / \nu$  を計算した。計算結果はレイノルズ数は  $9.8 \times 10^6$  となり、鋼板のまわりのメッキ浴は乱流域にある<sup>8)</sup>ことがわかつた。また Al 濃度の場所による変動が大きいことを示す Fig. 9 もこの事実を示しているものと思われる。したがつて Fig. 9 には  $8 \mu$  程度の濃度境界層の存在は認められるが、乱流のため Zn がたえず入れかわり、 $\eta$  層の濃度  $y'$  はメッキ浴の Al 濃度  $y$  とほぼ同じであると考えた。

なお(1)式によつて求め得る Fe 溶出量および合金層中の Fe 量の値のオーダーは、前報の考察により正しいと考える。しかし個々の条件を代入することによつて(1)式が正しい結果をもたらすかどうかは今後現場において条件とドロス発生量あるいは合金層中の Fe 量とをくらべあわせて検討しなければわからない。なお、われわれが(1)式を求めたおもな理由は、これによつて Fe

反応量を数式化しておき、後にこれを Al 量に換算することによつて連続メッキに必要な Al の量を求めるためであることを付言しておきたい

## 6. 結 論

(1) 連続溶融 Zn メッキの際の、浴 Al 濃度、ラインスピード(浸漬時間)、鋼板の温度の各条件を代入することにより、メッキ浴中への Fe 溶出量および合金層中の Fe 量を推定する算術式を作成した。

算術式の作成手順はつぎのとおりである。まず浴 Al 濃度  $y$  (%), 浸漬時間  $t$  (sec), 鋼板の温度  $\theta$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) の 3 種の条件による、Fe 溶出量  $\Delta W_1$  ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) あるいは合金層中の Fe 量  $\Delta W_2$  ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) の変化に関してそれぞれ別個に研究した。つぎにこれらの研究結果からそれぞれ個々の条件と  $\Delta W_1$  あるいは  $\Delta W_2$  との関係を表わす 1 次式または 2 次式を作成した。さらにこれらの実験式を共通条件を利用して組み合わせた。

例として浴 Al 濃度が  $0.12 \sim 0.14\%$  の場合に用いる算術式をつぎに示す。

$$\Delta W_1 = (0.299 + 0.048 t) \cdot (2.22 - 6.77 y) \cdot (0.233 + 0.00154 \theta)$$

$$\Delta W_2 = (0.132 + 0.075 t) \cdot (17.47 - 231 y + 784 y^2) \cdot (-0.027 + 0.00206 \theta)$$

(2) 合金層中の Fe 量からメッキ層全体の Al 濃度を知る方法を検討した。

合金層中の Al 濃度は平衡状態図から推定した値よりはるかに低かつた。

(3) メッキ浴に浸漬する前の鋼板の清浄法として、水素還元法を用いてもフラックス法を用いても、Fe 反応量に大きな差異はないことがわかつた。

(4) メッキ浴中の Fe 濃度により、Fe 反応量のうち Fe 溶出量は大きな影響を受けるが、合金層中の Fe 量は影響を受けないことが明らかとなつた。

最後にこの研究の進行にあたり、三井会属中研の諸氏に種々のご援助をいただいたことを感謝します。また熱心に実験に協力された内堀豊一氏に謝意を表します。

## 文 献

- 1) 山口, 久松: 鉄と鋼, 59(1973)1, p. 131
- 2) A. A. HERSHMANN: Proc. 8th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing(ZDA), (1969), 3 [Industrial Newspapers Ltd.]
- 3) 大西, 若松, 福本, 相良: 日本金属学会誌, 36(1972), p. 150
- 4) E. C. MILLER: Liquid-Metals Handbook (Atomic energy commission), (1952), p. 145
- 5) E. A. MOELWYN-HUGHES: The Kinetics of

- 
- Reaction on Solution, (1947), p. 374, [Oxford]
- 6) W. KÖSTER and T. GÖDECKE: Proc. 9th. Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA), (1971), 128 [Industrial Newspapers Ltd.]
- 7) R. R. MILLER: Liquid-Metals Handbook (Atomic energy commission), (1952), p. 41
- 8) 松下, ほか: 冶金物理化学(五号ほか篇), (1970), p. 207 [丸善]
-