

論 文

UDC 621.793.5 : 669.586.5 : 669.15

連続溶融亜鉛メッキにおけるドロス生成反応について*

山口 洋**・久松 敬 弘***

Reaction of Dross Formation in Continuous Galvanizing

Hiroshi YAMAGUCHI and Yoshihiro HISAMATSU

Synopsis:

A study has been carried out on the dross formation in continuous galvanizing in relation to the aluminium content in the bath.

Iron and aluminium concentrations in drosses formed in conventional galvanizing lines are determined. In the laboratory, Zn alloys containing 0.22% Pb, 0.13~0.60% Al and 0.066~0.24% Fe are molten in graphite crucibles and held at 465°C for 40 hrs before cooling. Using the sectioned ingots, spectroscopic analysis of the portions free from dross and quantitative microscopy analysis of dross compounds are performed.

On the basis of these results, the amount of dross and that of aluminium consumed in the dross formation reaction in conventional processes are estimated. Conclusions derived are as follows:

Drosses contain two compounds, namely δ and Fe_2Al_5 .

When the aluminium content in the bath is in the range of 0.09~0.14%, δ and Fe_2Al_5 can coexist. In this case the higher the aluminium content, the lower the fraction of δ -compound. When the aluminium content is higher than 0.15% the δ -compound can not be found.

The amount of the bottom dross is estimated to decrease rapidly with increasing the aluminium content in the bath up to 0.14% and becomes negligible above 0.15% Al. The amount of the top dross, however, increases rapidly with increasing the aluminium content up to 0.14% and decreases gradually above 0.15% Al.

The amount of aluminium consumed in the dross formation reaction is estimated proportional to the amount of iron dissolved from sheets.

(Received Mar. 12, 1973)

1. 結 言

われわれは第1報¹⁾, 第2報²⁾において, 連続溶融亜鉛メッキにおける鋼板とメッキ浴との間の反応に着目して検討を行なってきた。今回は前報までに検討した鋼板からメッキ浴中へ溶出したFeが, その後どのような機構でドロスとなつてゆくかを明らかにすることにした。この目的のため小型ルツボでドロスを生成させて, その結果を実操業条件に適合させる方法を考えた。

2. ドロスについて

連続溶融亜鉛メッキ操業におけるドロスには, メッキ槽の底部に堆積するボトムドロスとメッキ浴面に浮上してたまるトップドロスとがある。

Photo. 1 と Photo. 2 に実操業ラインで生成したボトムドロスとトップドロスの顕微鏡写真例を示す。写真に見るようにドロスとは金属間化合物とメッキ浴融体との

混合物である。ただし Photo. 2³⁾に見るようにトップドロスは, 過剰付着亜鉛をふき落とすガスワイプ操作により多量に発生するメッキ浴酸化物と, 金属間化合物およびZn(η) の3者の混合物からなっている。

Fig. 1 は数社のラインから発生したドロスについて, ドロス中のFeとAlの分析値の過去数年間における半年ごとの平均値をプロットしたものである。プロットした点が広い範囲に分布しているのは, 汲みとられたドロス中の金属間化合物とこれに付着してくるZnとの比率が場合によりかなり異なるためである。図からトップドロスの方がボトムドロスよりAl含量が多いこと, 例外もあるがドロス中のAl/Fe比はトップドロスで1.0, ボトムドロスで0.33であることがわかる。

ドロスを構成する金属間化合物は, RENNHACK³⁾ ある

* 昭和48年3月12日受付

** 三井金属鉱業(株)中央研究所

*** 東京大学工学部金属工学科 工博

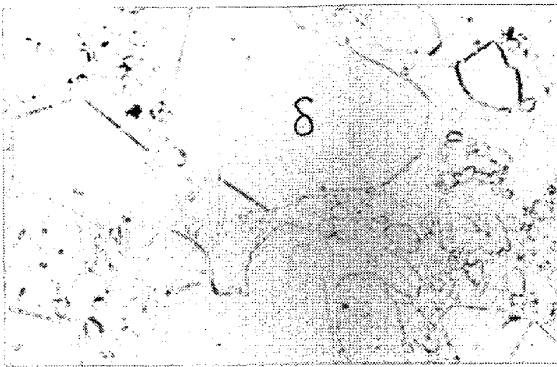


Photo. 1. Bottom dross formed in a conventional galvanizing line. ($\times 100$) (4/5)

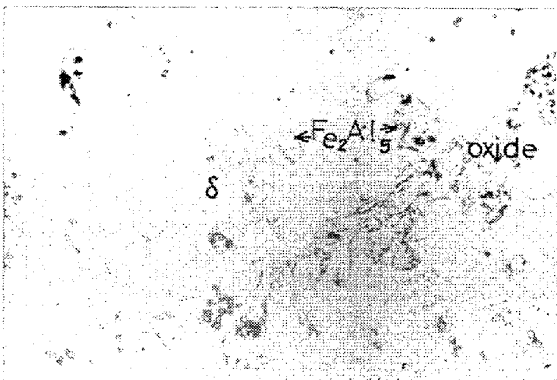


Photo. 2. Top dross formed in a conventional galvanizing line. ($\times 100$) (4/5)

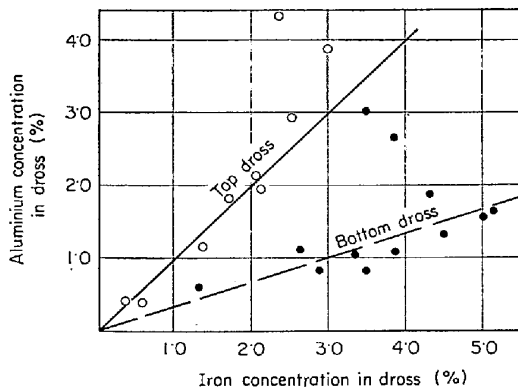


Fig. 1. Plot of iron concentration vs. aluminium concentration in drosses formed in industrial lines.

いは KÖSTER ら⁴⁾による Zn-Fe-Al 3元状態図およびその論文中の組織写真との対比から $\delta(\text{FeZn}_7)$ と Fe_2Al_5 とであると考えられる。本実験で得られた両化合物の顕微鏡写真を Photo. 3 と Photo. 5 に示す。なお CAMERON ら⁵⁾ はメッキ浴中の Al 濃度が 0.15~0.30% のときに生成するものは Fe_2Al_5 相ではなく Zn-Fe-Al 3元化合物であるとしているが、この点に関しては後に若干の検討を行なう。

KÖSTER らの 3元状態図から、 $\delta(\text{FeZn}_7)$ 化合物の Al 固溶限の高い側の組成はおよそ 10%Fe, 3%Al, 87%Zn であり、 Fe_2Al_5 化合物の Zn 固溶限の高い側の組成はおよそ 45%Fe, 43%Al, 12%Zn と読みとれる。各化合物の Al/Fe 比を計算すると δ では 0.3, Fe_2Al_5 では 1.0 であり、前述の Fig. 1 に関する検討と一致する。また FeZn_7 化合物の密度は 7.25⁶⁾ であり、 Fe_2Al_5 化合物の密度は 4.2⁷⁾ とされている、したがってこれらと溶融 Zn の密度 6.9⁸⁾ とを比較することにより、 δ 化合物が沈む傾向があること、 Fe_2Al_5 化合物が浮上する傾向が大きいことが理解できる。

3. 実験方法

Pb 0.22%, Al 0.13%~0.60% を含む Zn 合金 70g を黒鉛ルツボ中に融解し、これに Fe を、4% Fe-Zn 母合金の形で添加してドロスを生成させた。Fe を添加する際は母合金をくだき、塩化物フラックス処理¹⁾して少量ずつ浴に添加した。Fe の添加量は Zn 浴に対して 0.066%~0.240% とし、Fe 添加後 465°C で 40 hr 静置してドロスを安定なものとし、冷却凝固させた。インゴットを縦方向に 2 つ割りにして断面を研磨した。Fe の添加量は溶融 Zn に対し過飽和で、得られた試料の上部にはトップドロスが、下部にはボトムドロスが認められたが、中央部には化合物はほとんどなかった。この中央部を分光分析して、化合物を含まない部分の Al 濃度と Fe 濃度を定めた。

顕微鏡観察によりトップドロスおよびボトムドロス中の金属間化合物の量を計測した。計測方法は鉄鋼中の非金属介在物測定法における点算法と同様で、顕微鏡の接眼鏡部に格子板をそう入し、視野内の金属間化合物像の中にある格子点の数を測定する。測定は格子板内の格子点の数が 100 個、顕微鏡の倍率は 200 倍の条件で行なつた。計測箇所はトップドロスとボトムドロスそれぞれにつき横方向に任意に 5 箇所をえらんだ。たとえば、トップドロスについては、インゴット断面の上端から各目盛板が接続するように縦方向にずらして、試料中央部にいたり化合物が見当たらなくなるまでくり返し計測するという方法を、横方向 5 箇所につきそれぞれ実施し、累積格子点数を求めた。ボトムドロスについても、インゴット下端から計測を開始すること以外まったく同様である。なお、格子点数の測定は δ 相、 Fe_2Al_5 相のそれぞれにつき別個に行なつた。この格子点数は金属間化合物相の体積濃度に対応し⁹⁾、試料の寸法と格子の寸法とから本実験における計測格子点数 100 は、金属間化合物相が浴中に 0.8 体積% 存在することに相当する。

4. 実験結果

4.1 ドロスのない部分についての分析結果

分光分析によって得られた、試料中央のドロスを含まない部分の Fe と Al の濃度の関係を Fig. 2 に示す。

金属間化合物相の液体 Zn 相からの分離は非常に時間がかかるので、冷却時の変化にかかわらずインゴット中央部バルクの Al, Fe 分析値は、465°C において化合物相と平衡している液体 Zn 中の Al 濃度とそれに対応した Fe 飽和濃度とみなすことができる。この観点から、Fig. 2 に示された曲線を以後 Fe 飽和濃度を表わす溶解度曲線とみなす。なお、PEARCE¹⁰⁾ は、Fe 飽和濃度として、0% Al で 0.04% (NATHANS, 1957), 0.2% Al で 0.025% (FRIEBEL, 1961), 4% Al で 0.0004% (FRIEBEL ら, 1961) を紹介している。

本実験では Fe は飽和濃度以上に添加されているが、Fe 添加前の Zn 中の Al 濃度 (全 Al 濃度と称することとする) と Fe 添加後の、ドロスのない部分の Al 濃度

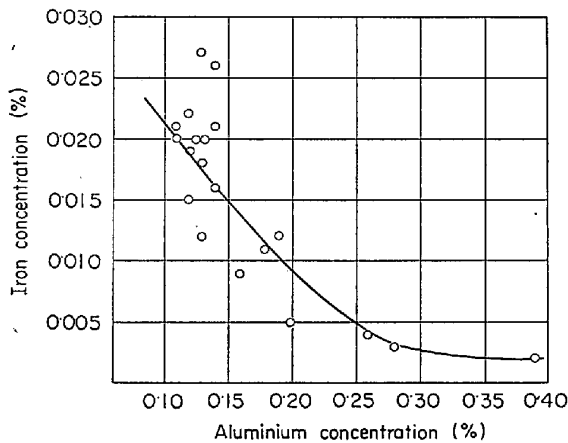


Fig. 2. Results of spectroscopic analysis of the bath in the portion free from dross suspensions.

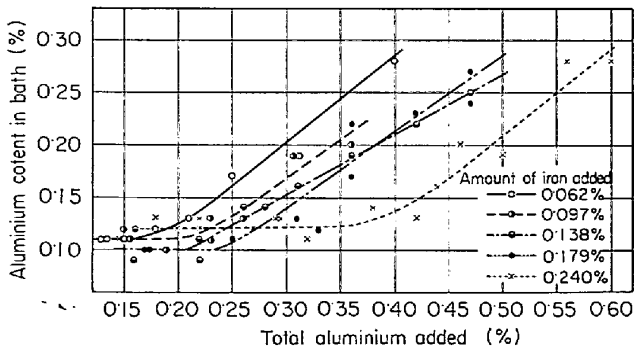


Fig. 3. Variation of aluminium content in bath with amount of iron and aluminium added.

—すなわち 465°C の Zn に溶解している Al 濃度—との関係を Fig. 3 に示す。Fe 添加量によって個々の曲線の位置は異なるが、全 Al 濃度の低い側で水平部分を持ち、全 Al 濃度の高い側で立ち上る直線となることは共通である。

4.2 ドロスについて

実験によって得られたドロスの組織の例を Photo. 3~5 に示す。Photo. 3 に示したものはトップドロスで、点々と灰色に見えるのが Fe₂Al₅ 相である。Photo. 4 も同様トップドロスとして観察されたものであるが、この場合は δ 相と Fe₂Al₅ 相とが混在している。実作業におけるトップドロス例として示した Photo. 2 もこの種のも

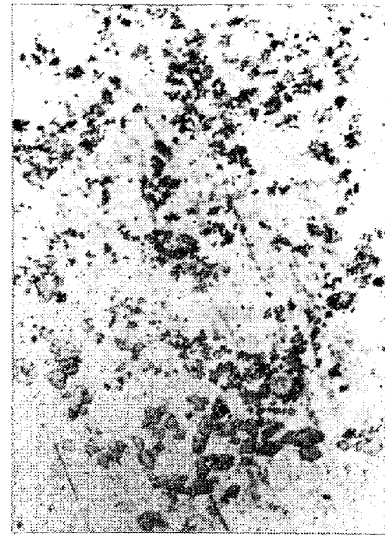


Photo. 3. Top dross formed in the present work. Compounds are Fe₂Al₅. (×100) (4/5)

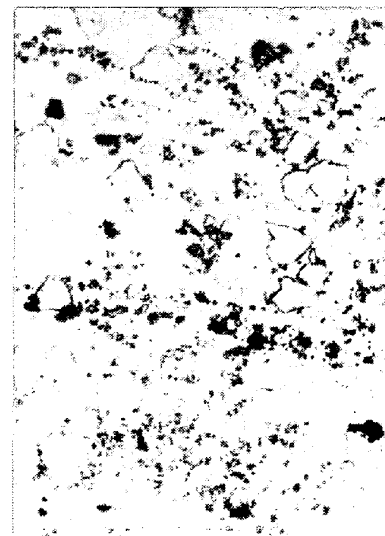


Photo. 4. Top dross formed in the present work. Compounds are δ and Fe₂Al₅. (×100) (4/5)



Photo. 5. Bottom dross formed in the present work. Compounds are δ . ($\times 100$) (4/5)

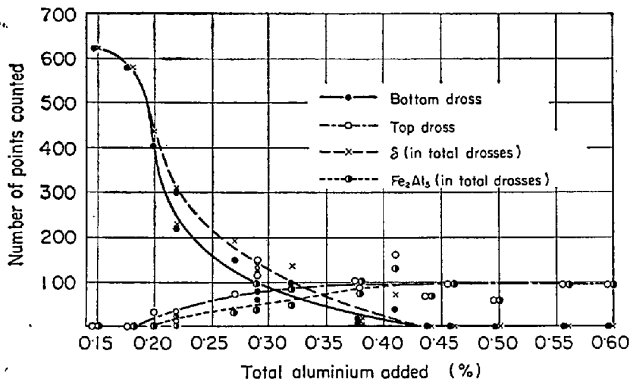


Fig. 4. Number of points counted in quantitative microscopy of dross compounds. Amount of iron added : 0.240%.

のである。Photo. 5はボトムドロスで、六角形の δ 相が点在している。

定量組織学：顕微鏡視野内の格子点とドロスを構成する金属間化合物像とが重なった個数を計測した。Fig. 4はFe添加濃度0.24%の場合の例で、計測点数を全Al濃度に対してプロットしてある。試料底部で計測された化合物数(ボトムドロスの量に対応する)は全ドロス中の δ 相計測数に、また試料上端部で計測された化合物数(トップドロスの量に対応する)は Fe_2Al_5 相の計測数におよそ対応することが見られる。しかし全Al濃度が0.2%~0.4%の間ではそれぞれの曲線は互いに一致はしない。これはトップドロスとボトムドロスが共存する場合にはPhoto. 4に示したように、 δ 相がトップドロス中にも、また Fe_2Al_5 相がボトムドロス中にも観察される傾向があるためである。とくに δ 相はトップドロス中にかなり多量に存在する場合があるが、これは δ 相中にAl

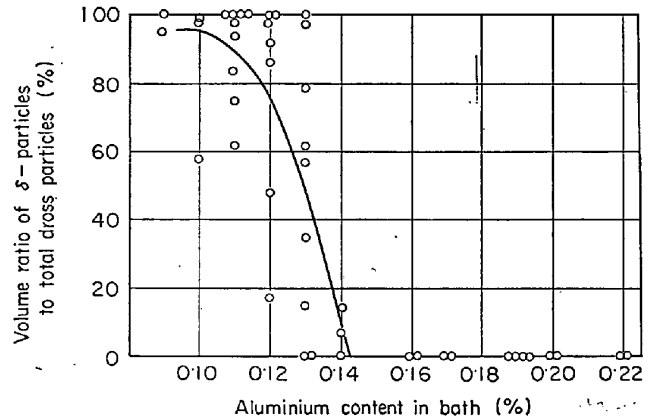


Fig. 5. Relation between aluminium content in bath and volume ratio of δ -particles to total dross particles.

が相当量固溶されて比重が軽くなり上に浮んだものとも考えられる。

全Al濃度と全Fe濃度とを種々組合わせて行なつた実験試料について、格子点と重なつた δ 相と Fe_2Al_5 相の数を計測し、両化合物のうちの δ 相の割合(体積比率)を求めた。この割合とFe添加後の、465°Cでドロスと平衡する溶融Zn中のAl濃度との関係をFig. 5に示す。ばらつきは多いが図にみるように、Zn中のAl濃度の増加とともに δ 相の比率は減少し、Al濃度が0.15%以上の場合は δ 相はないことがわかる。なお図中の実線は回帰線をあらわしている。

4.3 トップドロスのX線回折結果

§2に記したように、トップドロスの主体をなす金属間化合物が Fe_2Al_5 相であるとするには異なつた見解もあるので、この点を確認するためX線回折により検討した。

実操業で生成したトップドロスを黒鉛ルツボ中で再融解して化合物をさらに浮上させ、化合物が濃縮しているインゴット上部から試料を切り出した。ターゲットはFeを使用し、回折角 2θ は $10^\circ \sim 70^\circ$ の範囲とした。得られた結果をまとめてTable 1に示す。表に見るようにトップドロス中のおもな金属間化合物は Fe_2Al_5 相¹¹⁾である。

5. 実操業と実験結果との関係づけ

5.1 実操業におけるドロス生成量の推算

浴がFeで飽和している実操業において、ドロスは主として鋼板から溶出したFeとの反応で生成すると考え、前報²⁾の方法で求めたFe溶出量からドロス生成量を推算することとした。

ドロス生成量はボトムドロスとトップドロスとにつき

Table 1. Identification of phases present in top dross.

Observed		Fe ₂ Al ₅ (ASTM)		Zn (ASTM)		FeZn ₇ (ASTM)	
dÅ	I obs.	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁
3.79	VW	3.86	25				
3.20	VW	3.20	40				
2.71	VW						
2.46	VS			2.47	53		
2.36	VW	2.39	10				
2.30	S			2.31	40		
—	—					2.23	90
2.15	VW					2.14	100
2.12	W	2.11	100				
2.09	S			2.09	100		
2.06	W	2.05	100				
—	—	1.94	10				
—	—	1.90	8				
1.68	m			1.69	28		
—	—					1.63	50

別個に求めなければならない。そこでまず溶出 Fe がボトムドロスとトップドロスにどのような比率で分配されるかを考察する。例として顕微鏡視野内の格子点と重なった化合物数が、ボトムドロスでは δ が 72 で Fe₂Al₅ が 4, トップドロスでは δ が 7 で Fe₂Al₅ が 84 である実験結果を想定する。これらの数値はその絶対値は不明であるが前述したように体積比率に相当するので、 δ 相と Fe₂Al₅ 相との密度である 7.24 と 4.2 とを用いて、まず重量比率に換算する。上記例ではボトムドロス中の δ は 10, Fe₂Al₅ は 1, トップドロス中の δ は 1, Fe₂Al₅ は 20 の比率となる。一方前記したように δ 相中の Fe 濃度は 10%, Fe₂Al₅ 相中の Fe 濃度は 45% と三元状態図から読みとれる。したがってボトムドロス中の Fe は δ として 1.0, Fe₂Al₅ として 0.45, トップドロス中の Fe は δ として 0.1, Fe₂Al₅ として 9.0 含まれていることになる。したがってこの例の場合の溶出 Fe がボトムドロスとなる割合 r_B は,

$$r_B = (1.0 + 0.45) / (1.0 + 0.45 + 0.1 + 9.0) = 0.14$$

溶出 Fe がトップドロスとなる割合 r_T は

$$r_T = 1 - r_B = 0.86$$

となる。格子点測定の実験結果を上述のように変換して横軸に溶融 Zn 中の Al 濃度, 縦軸に r_B をとると Fig. 6 を得る。図中の実線は回帰線である。

r_B と r_T の値と Fe 溶出量 ΔW_1 (g/m²) およびボトムドロスとトップドロス中の Fe 濃度 Fe(B)%, Fe(T)% とを用いれば, Zn 単位使用量当たりのドロス量は次式で推算できる*。

ボトムドロス量 B :

$$B = 200 \cdot \Delta W_1 \cdot r_B / \text{Fe}(B) \cdot w \quad \dots \dots \dots (1)$$

トップドロス量 T :

$$T = 200 \cdot \Delta W_1 \cdot r_T / \text{Fe}(T) \cdot w \quad \dots \dots \dots (2)$$

全ドロス量 D :

$$D = B + T \quad \dots \dots \dots (3)$$

ただし w は亜鉛付着量 (g/m²-sheet) である。

というのは, Zn 単位使用量当たりに溶出した Fe 量は $2\Delta W_1/w$ で表わされるから, ボトムドロス中の Fe 量は $2\Delta W_1 \cdot r_B/w$ である。このボトムドロス中の Fe 濃度が Fe(B)% であるから, (1)式によってボトムドロス量が求められることになる。

つぎに (1) (2) (3) 式を用いて代表的な条件のもとのドロス生成量を推算する。Fe(B) および Fe(T)

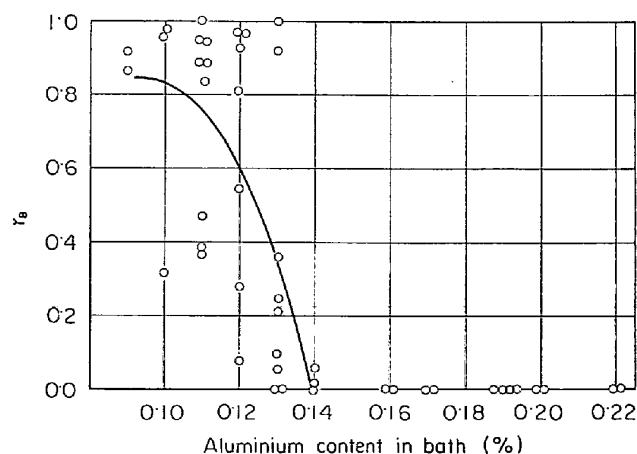


Fig. 6. Relation between aluminium content in bath and r_B (calculated). r_B : Ratio of iron in bottom dross to total iron dissolved.

* 係数が 2×100 であるのは Fe 溶出量 ΔW_1 と付着量 w の単位表示方法が異なることによる。 ΔW_1 は裏面の面積あたりの Fe 溶出量をあらわしているが, w は慣用により両面の付着亜鉛を片面の表面積で除した値を用いる。このため亜鉛付着量が薄板に対する特殊な表示であることを明示するため, g/m²-sheet とした。

は Fig. 1 からそれぞれ 4.0% および 2.0% とし、また w は 275 g/m²-sheet (0.90 z/ft²-sheet) を代表条件としてえらぶ。 ΔW_1 は前報²⁾ の (1) 式より、ラインスピード 80 m/min, 鋼板の温度 470°C の条件を代入して溶融 Zn 中の Al 濃度 0.10~0.20% について求め、0.50~0.25 g/m² を得た、 r_B を Fig. 6 から読みとり、 r_T を求めた。以上の数値を (1) (2) (3) 式に代入して計算した結果 Fig. 7 を得た。図における溶融 Zn 中の Al 濃度変化にともなうドロス生成量の変化は、Al 濃度 0.14% 以下の場合 r_B と r_T の変化に依存しており、0.15% Al 以上の場合は Fe 溶出量の変化に依存している。

なお実操業の場合、ボトムドロスの生成量が多いことは、これを除去するためラインをとめてかきだすという手間を要し、またメッキ板に粗大な δ 相化合物が付着してメッキ板の外観不良を招くことからとくにきらわれる¹²⁾。この点から Al 濃度を高めてボトムドロスの生成をおさえることは操業上重要である。

なお以上の推算は溶出 Fe がすべてドロスとなつて残ることを仮定している。しかし実操業ではメッキ板に付着して系外に出る微細な Fe 化合物も無視できないので、汲み出すべきドロス量は上記推算量より小となることも考えられる。またラインスピードを増すと酸化物のまきこみが増加して、トップドロス量は増加する傾向があるがこれらは別問題とする。

5.2 ドロス生成のための浴中 Al の消費量について

本ルツボ実験では Fe を母合金の形で添加してドロスを生成させたが、実操業においてはドロス生成は鋼板からの Fe 溶出に起因している。ドロス生成の際には、Fe に対してある比率をもつて Al が消費されて化合物を生

成する。この Al の消費のための実操業において‘メッキ浴中の Al 濃度、——通常このような表現をとるが、その意味は溶融 Zn 中に溶解している Al の濃度である——を任意の水準に管理することが困難な問題となつている。浴中の Al 濃度の管理方法に関しては次報で検討するが、ここではこのような解析を可能とするため、ドロス生成の際に消費される浴中の Al 濃度に関して検討する。

Fig. 3 にみるようなわれわれのルツボ実験の結果は、全 Al 濃度が z (%) のときこれに全濃度として x' (%) の Fe をくわえると、ドロスを含まない浴 (溶融 Zn) 中の Al 濃度が y % になることを示している。この結果を用いて、実操業に則した Fe 溶出にともなうドロス生成と浴中 Al 濃度との関係式を導きたい。

まず、Fe を飽和している実操業の条件に対応させて、Fe の添加量として全 Fe 濃度 x' から浴 (溶融 Zn) 中の Fe 飽和濃度をさし引いた値 x (%) を用いる。

$$x = x' - (\text{Fe 飽和濃度}) \dots\dots\dots (4)$$

Fe 飽和濃度としては Fig. 2 の曲線から読みとつた値を用いた。さらに全 Al 濃度 (z %) と y, x と間の関係としてつぎの一次式を仮定した：

$$y = 1 - mx + nz \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式を用いて実験結果の整理を行なうが、その際実験値 y, x, z がそれぞれ実操業における種々の数値とどのように対応するかの検討が必要である。まず過飽和に添加された Fe x % は、片面の面積 S (m²) の鋼板をメッキする間にメッキ槽中の M (g) の Fe 飽和浴中に溶出²⁾ する Fe 量、 $2\Delta W_1 \cdot S$ (g)、の濃度 (%) 表示に対応するから

$$x = 200S \cdot \Delta W_1 / M \dots\dots\dots (6)$$

また、全 Al 濃度 z はわれわれのルツボ実験においては過剰の Fe を加えてのちは、ドロス中の Al 量とドロスを含まない溶融 Zn 中に溶解している Al 量との和の濃度であるから、Fe 飽和条件での実操業ではつぎのようになる。すなわち、全 Al 濃度 z は片面の面積 S の鋼板をメッキする間に、浴の補充のために新たに槽中に入る (Zn 合金中の) Al 量とメッキ板に付着して系外に持ち出される Al 量との差 (ドロス生成についやされる Al 量) と、そのときの浴 (溶融 Zn) 中に溶解している Al 量との和の濃度表示である。したがって、浴の重量に増減がなく浴の補給が連続的に行なわれるものとみなして、

$$z = (y_T - Y)wS/M + y \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 y_T : メッキ浴補給に用いる Zn 合金 (Tailored Zinc) 中の Al 濃度 (%)

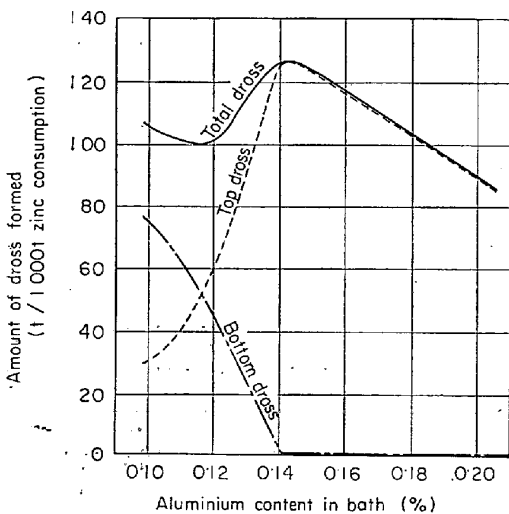


Fig. 7. Estimated amount of drosses in relation to Al content in bath.

Y: 合金層を含むメッキ層中の Al 濃度 (%)

なお、浴中の Al 濃度 y の意味は前述のようであるが、実操業中の溶融浴の採取分析値は、金属間化合物の分離が不十分のためであろう、われわれの実験値より高く求められるのが一般のようである。

さて、式 (6), (7) を式 (5) に代入して (8) 式を得る:

$$\{(1-n)y-1\}M/wS=n(y_T-Y)-200m \cdot \Delta W_1/w \dots\dots\dots (8)$$

鋼板面積 S のいかんにかかわらず (8) 式が成立するためには

$$y=1/(1-n) \dots\dots\dots (9)$$

$$y_T-Y=200 m \cdot \Delta W_1/nw \dots\dots\dots (10)$$

が同時に成立しなければならない、すなわち、メッキ浴中の Al 濃度がちがえば (10) 式の ΔW_1 の係数は異なるはずである。

実験結果の整理は上記考察にもとづき、個々の浴 Al 濃度値 y ごとに (5) 式の回帰方程式を求めた。この回帰方程式を求める際に用いたデータは、ある浴 Al 濃度 y およびこれと $\pm 0.01\%$ の範囲で異なる濃度の場合のすべての x, z, y の組み合わせの数値とした。回帰方程式から得られた (5) 式の係数 l, m, n の値を、(9) 式と (10) 式に代入して横軸に $1/(1-n)$ 、縦軸に m/n をとつた図が Fig. 8 である。

(10) 式は実操業における物質収支式であると考えられ、したがってつぎのような解釈ができる。すなわち、入出差 (y_T-Y) はドロス生成のために消費される Al 濃度に相当するので、 $w(\text{g/m}^2\text{-sheet})$ の Zn 合金を補給すると $(2\Delta W_1 \cdot m/n)$ の Al がドロス生成のためについやされることがわかる。一方この間に $2\Delta W_1$ の Fe が

浴中に溶出されているので、ボトムドロスとトップドロスとをあわせた全ドロス中の Al 量と Fe 量との比, Al/Fe, は m/n となる。このようにして Fig. 8 はメッキ浴中の Al 濃度 (横軸) と全ドロス中の Al/Fe 比 (縦軸) との関係を示す図であるとみなせる。

6. 考 察

Fig. 3 の各曲線は水平部とこれから立ち上つた勾配をもつ直線部とからなっている。この2直線からなるという傾向は相律によって説明が可能である。すなわちこの系は Zn, Fe, Al の3成分からなっているとみなせるので、 δ 相, Fe_2Al_5 相, 融液相の3相が共存する場合は、温度がきまると自由度がなくなり、融液中の Al 濃度はかわりえないので直線は水平となる。一方 Fe_2Al_5 相, 融液相の2相からなる場合は自由度は1となり、融液中 Al 濃度は全 Al 濃度により変化して立ち上つた直線となる。

前節で検討したように Fig. 8 は浴中の Al 濃度と全ドロス中の Al/Fe 比との関係を示しているとみなせる。一方ドロスを構成する金属間化合物中の Al/Fe 比は § 2 で検討したように、 δ 相で 0.3, Fe_2Al_5 相で 1.0 と推定される。したがって Fig. 8 における m/n は、浴中の Al 濃度が増すにつれドロスを構成する両金属間化合物中の Fe_2Al_5 の比率が増すので、0.3 から 1.0 まで増加して、浴中の Al 濃度が 0.15% 以上となり化合物相が Fe_2Al_5 のみになると 1 の値で一定となると予想される。しかし Fig. 8 によれば、Al 濃度が低い場合 ($\sim 0.10\%$ Al) と高い場合 ($\sim 0.2\%$ Al) とはこの予想からはずれる。このことに関する検討は今後の問題として残す。

次報においてわれわれはメッキ浴補給に用いる Zn 合金に最適な Al 含有量を推算したい。そのために、ドロス生成反応によつて消費される Al 量を推定する必要がある。5.8 に記したように全ドロス中の Al 量と Fe 量との比, Al/Fe, は m/n となる。一方実操業において、ドロスは主として鋼板から溶出した Fe との反応で生成すると考えるので、溶出した Fe 量を $\Delta W_1(\text{g/m}^2)$ とすると、ドロス生成のために消費される Al 量は $\Delta W_1 \cdot m/n (\text{g/m}^2)$ であらわされる。 m/n は、Fig. 8 から浴中 Al 濃度が 0.12% から 0.15% に増加するにしたがって、0.24 から 0.99 に増加するという結果を得た。以上のようにしてドロス生成反応による Al 消費量を実験値である $\Delta W_1^{(2)}$ と m/n とによつて推算することができる。

7. 結 論

(1) 連続溶融亜鉛メッキにおけるドロス中の金属間

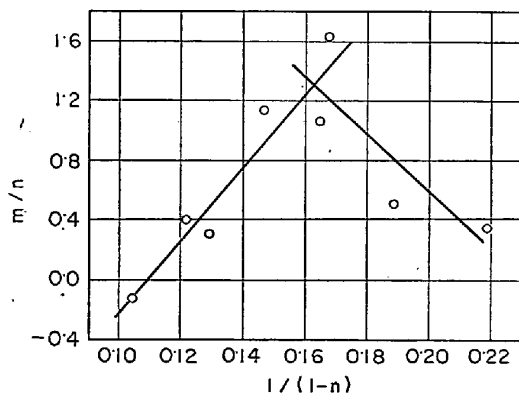


Fig. 8. Plot of m/n vs. $1/(1-n)$. m/n corresponds to concentration ratio of Al/Fe in total dross. $1/(1-n)$ corresponds to aluminium content in bath.

化合物は、 δ と Fe_2Al_5 とからなっている。 δ はメッキ浴底部にしみボトムドロスとなり、 Fe_2Al_5 は上部にうかびトップドロスとなる傾向が大きい。

(2) 465°Cのメッキ浴中のAl濃度(溶融Znに溶解しているAlの濃度)が0.09~0.14%の範囲では δ と Fe_2Al_5 が共存するが、Al濃度が上るにつれ、 Fe_2Al_5 の比率が増加する。Al濃度が0.15%以上の場合には δ は存在しない。

(3) ボトムドロス生成量は浴中のAl濃度が0.09~0.14%の範囲ではAl濃度が増すに従って減少し、0.15% Al以上となると生成しないことが推算された。トップドロス生成量は逆に浴中Al濃度の増加にしたがって増加するが、0.15% Al以上となるとFe溶出量の減少のため生成量は漸減する。

最後にこの研究の進行にあたり、三井金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小林秀年、田中国教、内堀豊一の三氏に謝意を表します。

文 献

1) 山口, 久松: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 131

- 2) 山口, 久松: 鉄と鋼, 59 (1973) p. 1994
- 3) E. H. RENNHACK: Trans AIME, 221 (1961), p. 775
- 4) W. KÖSTER and T. GÖDECKE: Proc. 9th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA), (1971), 128 [Industrial Newspapers Ltd.]
- 5) D. I. CAMERON and M. K. ORMAY: Proc. 6th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA), (1962), 276 [Industrial Newspapers Ltd.]
- 6) H. BABLIK: Galvanizing, (1950), p. 164, [E & F. N. SPON Ltd.]
- 7) A. R. BORIZILLO and W. C. HÄHN Jr: Trans. ASM, 62 (1969), p. 729
- 8) R. R. MILLER: Liquid-Metals Handbook (Atomic Energy Commission), (1952), p. 41
- 9) J. E. HILLIARD: Quantitative Microscopy (ed. by R. T. DEHOFF, F. N. RHINES), (1968), p. 45 [McGraw-Hill Book Company]
- 10) D. C. PEARCE: Effect of Aluminium on Galvanized Coatings Produced from Iron-Saturated Spelter, (1970), [ASARCO]
- 11) D. HORSTMANN: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 297
- 12) 鮎沢, 安藤, 岩崎, 村上: 公開特許公報 47-38630