

# 溶融Zn浴中ドロスの存在状態

高村 日出夫\*・加藤 千昭\*・望月 一雄\*・森戸 延行\*

Thermodynamic and Morphological Investigations of Dross in Molten Zn Bath

Hideo KOUMURA, Chiaki KATO, Kazuo MOCHIZUKI and Nobuyuki MORITO

**Synopsis :** A study was conducted on the formation of Zn-Fe and Fe-Al crystals in a molten Zn bath. Baths similar in composition to that of a CGL, were prepared in the laboratory and attention was paid on the cooling rate in Zn bath sampling.

When samples were cooled at lower cooling rates than 100°C/s, crystallization and crystal growth were observed in the Zn bath sample ingots. Higher cooling rates than 10<sup>5</sup>°C/s inhibited the crystallization and crystal growth during cooling. In order to evaluate the presence of crystals in the Zn bath, it is necessary to employ a rapid cooling.

The type of crystal changed with the Al content of the bath. In a bath containing above 0.13mass% Al, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> formed. Below 0.13mass%, FeZn<sub>7</sub> formed. From the results obtained with the rapid cooling technique, an equilibrium solubility curve for Fe and Al was estimated in the region where Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> was crystallized. The curve was expressed as  $\text{Log}[\text{Fe}]^2[\text{Al}]^5 = 5.37 - 9354/T$  for  $\text{Fe} + 5/2\text{Al} = 1/2\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . With this equation, the available Zn-Al-Fe ternary phase diagram in the literature was corrected at the Zn corner.

**Key words :** Zn ; Zn-Fe ; Zn-Al ; crystal ; cooling ; growth ; equilibrium solubility curve ; phase diagram.

## 1. 緒言

自動車, 家電, 建材用表面処理鋼板として合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)および溶融亜鉛めっき鋼板(GI)の需要が近年増大するとともに, 品質に関してもより高水準な製品が要求されている。このGAおよびGIのめっき品質欠陥の一つにZn浴中から鋼板へのドロスの付着がある。Zn浴中のドロスの種類は, 浴表面近傍に浮遊しているZnやAlの酸化物系ドロスと, 鋼板からZn浴中に溶出したFeがAlやZnと反応して形成されるFe-Al系およびFe-Zn系金属間化合物のドロスに大別され, めっき品質欠陥としては後者のドロスが問題視されることが多い。この金属間化合物系ドロスについては, 浴中Fe濃度, Al濃度および浴温<sup>1)2)</sup>のドロス形成に及ぼす影響や, 水モデル装置を用いて浴(ドロス)の流動挙動<sup>3)4)</sup>等を調査した報告があるが, 現状ではまだドロスの生成挙動, Zn浴中での存在状態, 鋼板への付着挙動等について不明な点が多い。著者らはこれらのドロスに関する調査を行う中で浴サンプリング時の冷却速度が冷却Zn塊中のドロスの形態に著しく影響することを見出した<sup>5)</sup>。本報告ではZn浴中における真のドロス状態を把握することを主目的にAlおよびFe濃度の異なるZn浴を調合して浴サンプリング時の冷却速度の影響を調査し, この結果をもとに実操業Al濃度レベルのZn浴におけるFeの平衡溶解度曲線を求め, 次いで生産ラインの操業時の浴温および冷却過程でのZn浴状態を推定した。なお, 本論文で取り扱うドロスは金属間化合物系

のそれであり, 平衡状態図との関連においては晶出物あるいは金属間化合物と表現し, CGL生産ラインにおける挙動の議論に関してはドロスと表現した。

## 2. 実験方法

### 2・1 Zn浴の調合

Zn-Al-Fe系3元状態図はKöster<sup>6)</sup>およびRennhack<sup>7)</sup>によって報告されているが, Zn側近傍の詳細は不明なため, 山口<sup>8)</sup>はKösterらの状態図をもとにFig. 1の実線に示すZn側の等温断面図(465°C)を作成している。本実験では, この図を参考にCGL生産ラインの実操業に近い<sup>9)</sup>以下の4つの浴組成を選定し, 調合した(以下断りの無い限り%表示はmass

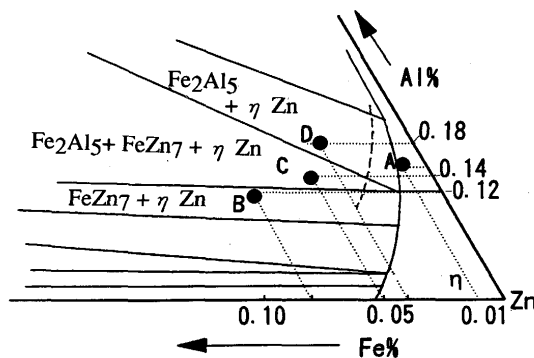


Fig. 1. An equilibrium diagram of Zn-Al-Fe ternary system (Zn corner at 465°C)<sup>8)</sup>.

%を示す)。

A浴：晶出物が無い領域→0.15%Al, 0.01%Fe, Zn浴

B浴：FeZn<sub>7</sub>が晶出する領域→0.12%Al, 0.08%Fe, Zn浴

C浴：Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>とFeZn<sub>7</sub>が共存する領域→0.14%Al, 0.05%Fe, Zn浴

D浴：Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>が晶出する領域→0.18%Al, 0.04%Fe, Zn浴

浴の調合にはZnインゴット(東邦亜鉛(株)製, 純度99.99%), 粒状Al(東邦亜鉛(株)製, 純度99.99%)および鉄板(極低炭素鋼)を使用し, 全体で1kgとした。まずA~D浴組成に必要なAl量を添加したZn浴を電気炉で700°Cまで昇温し, これに必要な量のFeを投入して約40h放置し, 後述する単ロール方式の超急冷装置で高速冷却した。その後, 再度実験浴温の470±5°Cに約17h保持し実験に供した。

## 2・2 浴のサンプリング方法

470±5°Cに保持したZn浴をサンプリング前に攪拌し, 直径10mmφ, 高さ20mmのガラス製柄杓で汲み取り, ①そのまま空冷, ②水冷, ③0°Cの銅板上に流出などで凝固させた。その時の冷却速度を熱電対で測定したところ, 凝固点までそれぞれ①約10°C/s, ②約40°C/s, ③約100°C/sであった。また, 単ロール方式の超急冷装置<sup>10)</sup>を用いて, 石英ガラス中で470±5°Cに保温したZn浴を1mm幅, 1cm長さのスリット状ノズルから高速回転する銅ロール上に射出して④約10<sup>5</sup>°C/sと⑤約5×10<sup>5</sup>°C/sの超急冷も行った。ここで冷却速度の制御には冷却ロールの周速を変化させ, リボン厚の実測値をもとに差分計算<sup>11)</sup>で冷却速度を求めた。

## 2・3 晶出物の調査

種々の冷却速度で得た浴サンプル(以下冷却Zn塊)を酸溶解し, 原子吸光分析でAlおよびFe濃度を求め, サンプル断面の顕微鏡写真およびSEM写真から晶出物の形態, 寸法[(長径+短径)/2を平均粒径], 個数を調査した。また冷却

Zn塊をメタノール電解液(サリチル酸メチル40ml, サリチル酸10g, ヨウ化リチウム20gをメタノールに溶解し1ℓとした液)純Znのみを定電位電解で溶解した後, 残存した晶出物をメンブランフィルター(0.2μm)でろ過後SEM観察, EPMA分析, X線回折に供した。さらに, これらの晶出物を酸溶解してAl, Fe濃度を原子吸光分析で求め, 晶出Al, 晶出Fe濃度として示した。

## 3. 実験結果

### 3・1 浴サンプリング時の冷却速度による晶出物形態の変化

A~D浴からサンプリングした冷却Zn塊の断面を顕微鏡観察し, Fig. 2に冷却速度で整理した。

Fig. 1の3元平衡状態図に示すように0.15%Al, 0.01%Fe, ZnのA浴は金属間化合物が晶出しない領域である。10<sup>5</sup>°C/sで超急冷したA浴中には, 晶出物は観察されなかったが, 100°C/sになると丸状および角状の微細な晶出物がわずかに点在し, 10°C/sで2μm程度にやや粗大化していた。0.12%Al, 0.08%Fe, ZnのB浴はFeZn<sub>7</sub>, 0.14%Al, 0.05%Fe, ZnのC浴はFeZn<sub>7</sub>+Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, 0.18%Al, 0.04%Fe, ZnのD浴はFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>の晶出域である。これらの浴にはいずれの冷却速度でも丸状および角状の晶出物が観察された。10<sup>5</sup>°C/s以上の高速冷却では極めて微細な晶出物であったが, 冷却速度が遅くなるにつれて大きくなり, 10°C/sになると著しく粗大化していた。

この光学顕微鏡写真では晶出物は灰黒色と灰色に分類できた。そこで10°C/sの冷却速度で灰黒色の晶出物が観察されたA浴と灰色の晶出物が観察されたB浴を定電位電解法で金属Znのみを溶解し, 残査をX線回折に供するとともに,

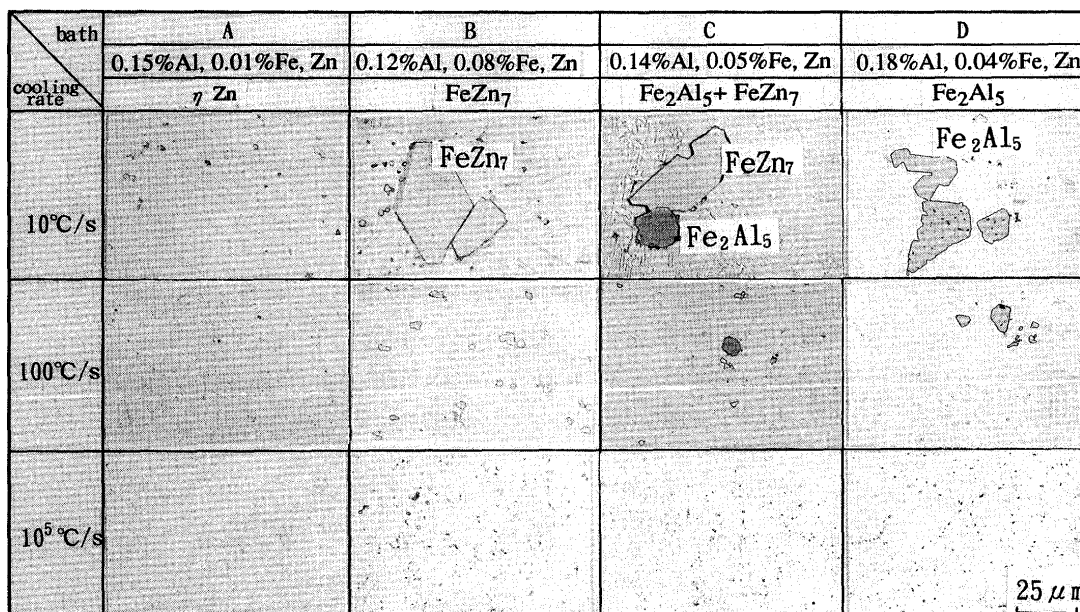


Fig. 2. Microstructures of the Zn samples quenched at various cooling rates.

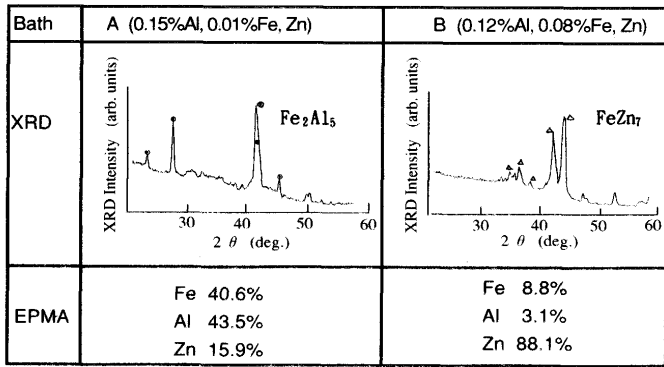


Fig. 3. X-ray diffraction and EPMA composition analysis of crystals extracted from the samples A and B cooled at 10°C/s.

EPMAで点分析を行った。結果をFig. 3に示した。A浴の灰黒色の相はFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>と同定され、Fe約40.6%、Al約43.5%、Zn約15.9%の組成であった。一方B浴の灰色の相はFeZn<sub>7</sub>と同定され、Fe約8.8%、Al約3.1%、Zn約88.1%を示した。Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>が約14%までのZnを、FeZn<sub>7</sub>が約4%までのAlを固溶することはZn-Al-Fe 3元状態図<sup>(7)</sup>からも読みとれる。さらにA~D浴中に観察される灰黒色および灰色の晶出物を任意に数個ずつ選定して点分析したところ、前者はFe38~40%、Al40~43%、Zn13~17%の範囲を、後者はFe6~9%、Al2~4%、Zn87~91%の範囲を示し、今回の浴組成で観察された晶出物はFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>とFeZn<sub>7</sub>であることが分かった。これから各浴中の晶出物をFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>とFeZn<sub>7</sub>に分類すると10<sup>5</sup>°C/sの超急冷したB浴は主にFeZn<sub>7</sub>、CおよびD浴は主にFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>が観察されたのに対し、10°C/sになるとA浴にもFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>が観察され、C浴は超急冷時に比べFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>が減少しFeZn<sub>7</sub>が増加していた。

一例としてC、D浴を10°C/sと10<sup>5</sup>°C/sで冷却した時のFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>(灰黒色)およびFeZn<sub>7</sub>(灰色)の形態をSEM観察した結果をFig. 4に示した。10<sup>5</sup>°C/sの超急冷サンプルで観察された

Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>は約2μmの球状、FeZn<sub>7</sub>は約1μmの角状であったが、約10°C/sの低冷却速度では前者は約20μmの多角形状、後者は約20μmの六角形状に粗大化していた。

### 3・2 浴サンプリング時の冷却速度による晶出Alおよび晶出Fe量の変化

各冷却速度で浴サンプリングしたA~D浴中の晶出物を分析して晶出Al、晶出Fe濃度を求めた。Fig. 5-1には冷却速度と晶出Fe濃度の関係を、Fig. 5-2には晶出Al濃度との関係を示した。

顕微鏡で晶出物が観察されなかった超急冷A浴サンプルの晶出Fe濃度は0%を示したが、冷却速度が遅くなるとともに晶出Al、晶出Fe量が増加し、10°C/sの徐冷では著しく増大した。この傾向はB~D浴についても同様で、晶出Al、晶出Fe濃度は10<sup>5</sup>°C/sと5×10<sup>5</sup>°C/sでは同一の値を示し、より徐冷になるにつれ晶出量は増加した。これらの知見から10<sup>5</sup>°C/s以上の高速冷却をすれば冷却過程での晶出を無視できると考えた。そこでFig. 5-1、5-2のデータをもとに冷却速度10<sup>5</sup>°C/sの冷却過程での金属間化合物の晶出量を0%として、10、40、100°C/sの各冷却過程での晶出量を、それぞれ

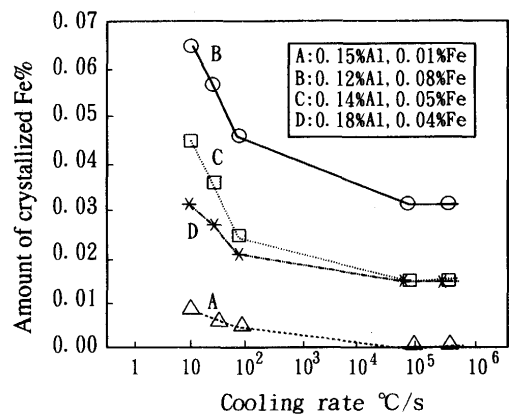


Fig. 5-1. Influence of cooling rate on amount of crystallized Fe.

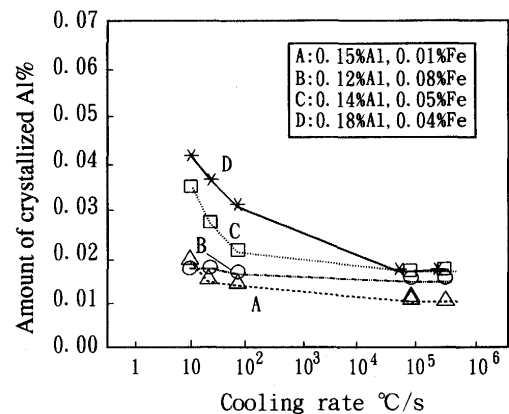


Fig. 5-2. Influence of cooling rate on amount of crystallized Al.

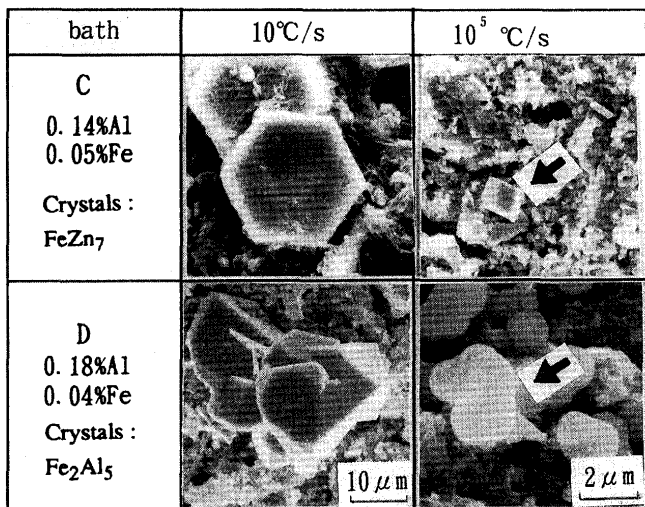


Fig. 4. Appearance of FeZn<sub>7</sub> and Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> in the quenched Zn samples.

Table. 1. Fe/Al ratio of intermetallic compounds crystallized during cooling (The values in 10<sup>5</sup>C/s column show Fe/Al ratio of crystals at 470°C).

Bath	Cooling rate °C/s				Fe/Al ratio	
	10	40	100	10 <sup>5</sup>	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	FeZn <sub>7</sub>
A	1/1.2	1/1.0	1/1.0	-	1/1.1	1/0.4
B	1/0.3	1/0.3	1/0.2	1/0.4		
C	1/0.6	1/0.6	1/0.5	1/1.2		
D	1/1.2	1/1.2	1/1.3	1/1.2		

の冷却速度における晶出Al, 晶出Fe濃度と10<sup>5</sup>C/sでの晶出Al, 晶出Fe濃度の差として求め、この値のFe/Al (重量)比をTable 1に示した。表中の10<sup>5</sup>C/s欄のFe/Al比は、冷却過程での晶出物の生成がないので470°Cで晶出している金属間化合物のFe/Al比を示す。また、同表中にはFig. 3のEPMA分析からFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>とFeZn<sub>7</sub>のFe/Al比を求めた結果も示した。

超急冷したB浴中晶出物のFe/Al比は約1/0.4, C, D浴は約1/1.2を示し、それぞれ晶出FeZn<sub>7</sub>およびFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>のEPMA分析結果とよく一致していたのに対し、冷却速度が遅くなるとC浴のFe/Al比は約1/0.6に変化した。また、低冷却速度で晶出したA浴のFe/Al比は1/(1.0~1.2)であった。これから、徐冷すると冷却過程でA, D浴は主にFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>が、B, C浴は主にFeZn<sub>7</sub>が晶出すると推定された。

### 4. 考察

#### 4.1 高速冷却の妥当性

高温に保持した融体を超急冷してその浴状態を準安定な固相として室温で得る方法の1つに本報で適用した単ロール冷却法<sup>10)</sup>がある。そのためには10<sup>5</sup>C/s程度の冷却速度が必要<sup>12)</sup>と言われているが、今回の実験はこの条件に対応する。①10<sup>5</sup>C/s以上で超急冷したA浴は晶出Fe濃度が0%を示したこと、②B~D浴では冷却速度を高めても晶出Fe量のさらなる減少が見られなかったこと等から、10<sup>5</sup>C/s以上の冷却速度で急冷すれば冷却過程での金属間化合物の晶出は無視できると考える。すなわち10<sup>5</sup>C/s程度の高速冷却をすれば晶出物などに関するZn浴状態をほぼ保持したまま固相として凝固できると考えた。これらの知見をもとに次項では各温度に保持したZn浴を超急冷して、Feの平衡溶解度曲線を求めた。

#### 4.2 Zn浴中におけるFeの平衡溶解度曲線

A~D浴と新たに0.10~0.20%Al, 0.01~0.1%FeのZn浴を470°Cと490°Cに保持し、10<sup>5</sup>C/sの超急冷したZn塊中のAl, Fe, 晶出物中の晶出Al, 晶出Feを分析し、各Al濃度における晶出Feが0%となるFe濃度をFeの溶解度とした。なお後述する溶解Al濃度, 溶解Fe濃度は次の定義による。

$$\text{全Al濃度} - \text{晶出Al濃度} = \text{浴中の溶解Al濃度} \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{全Fe濃度} - \text{晶出Fe濃度} = \text{浴中の溶解Fe濃度} \quad \dots\dots (2)$$

A~D浴および新たに調合したZn浴の調査からAl濃度が0.12%以下の浴ではFeZn<sub>7</sub>が晶出し、0.13%以上ではFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>が晶出していたので、0.13%Al以上の浴では過飽和のFeとAlからFe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>が晶出し、次式の平衡が成立するとして、470°Cと490°Cの溶解度積Kを求めた。

$$\text{Fe} + 5/2\text{Al} = 1/2\text{Fe}_2\text{Al}_5 \quad \dots\dots (3)$$

$$K = [\text{Fe}_2\text{Al}_5]^{1/2} / ([\text{Fe}] \cdot [\text{Al}]^{5/2}) \quad \dots\dots (4)$$

$$\log K = -\log \text{Fe} - 5/2 \log \text{Al} \quad \dots\dots (5)$$

溶解Alと溶解Fe濃度の実測値から470°Cの溶解度積は-7.22, 490°Cのそれは-6.89を得た。

次に、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>と平衡する浴中Fe, Alの溶解度積の温度依存性は次の式<sup>13)</sup>に従うと仮定した。

$$\ln K = -\Delta E / RT \quad \dots\dots (6)$$

これを近似的に次式で表現すると

$$\log K = A - B/T \quad \dots\dots (7)$$

ここでΔEは活性化エネルギー, Rは気体常数, A, Bは定数, Tは絶対温度である。

前述した470°Cと490°Cにおける溶解度積Kの実験値に基づき、式(7)から

$$\log [\text{Fe}]^2 [\text{Al}]^5 = 5.37 - 9354/T \quad \dots\dots (8)$$

を得た。この式(8)をもとに0.13%以上のAlで450~490°Cの平衡溶解度曲線を求めた。結果をFig. 6に示した。高Al濃

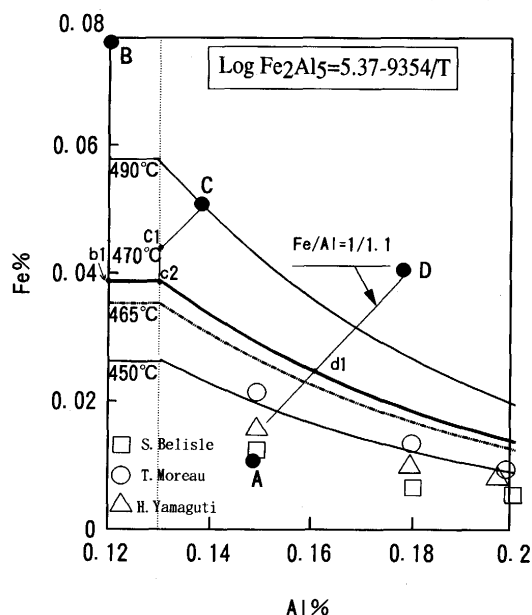


Fig. 6. Equilibrium solubility curve of Fe in Zn bath containing Al (□, ○, △ : at 465°C).

度ほどFeの溶解度は減少することがわかる。一方、浴中Al、浴中Fe濃度が一定でも低浴温ほど溶解Al、溶解Fe濃度が減少する。低冷却速度で浴サンプリングした場合には、冷却過程(浴温が低下)で金属間化合物が晶出し、溶解Fe濃度が減少するので見掛け上Feの溶解度曲線が低濃度側にずれることになる。

$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ の溶解度積を求める式としてMoreauら<sup>14)</sup>は、 $\log[\text{Fe}]^2[\text{Al}]^5=14.18-12536/T$ を、Belisleら<sup>15)</sup>は $\log[\text{Fe}]^2[\text{Al}]^5=16.42-14779/T$ を得ている。また、山口ら<sup>1)</sup>は465°Cに保持したドロスを含まないZn浴サンプル中央部からFeとAlを分析して465°Cの溶解度曲線を求めている。彼らのデータをもとに465°CでFeの溶解度を求め、著者らの結果と比較した。Fig. 6に示すようにいずれの値も著者らの溶解度曲線より0.005~0.01%程度低濃度側を示した。彼らの実験の冷却速度は不明であるが、この原因として冷却過程でのドロス晶出が考えられる。

Feの平衡溶解度曲線をもとにZn-Al-Fe系3元状態図の作成が可能である。Fig. 1に示した465°CのZn側3元状態図のFe溶解度曲線は、著者らの実験結果を当てはめれば破線に示すようにFe、Alともに高濃度側に修正できる。

#### 4・3 生産ラインにおけるZn浴状態(平衡溶解度曲線からの推定)

Fig. 6にはA、B、C、D各浴の位置を示し、浴中Al濃度が0.13%以上であるA、C、Dについてはそれぞれの位置から $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ のFe/Al=1/1.1(Table 1)の勾配を持つ直線を引いて、470°Cの浴温におけるドロス晶出状態を推定した。

0.15%Al、0.01%Fe、ZnのA浴は470°Cでは溶解度曲線以下に相当し、ドロスが晶出しない。したがって、浴中Al濃度は溶解Al濃度を、浴中Fe濃度は溶解Fe濃度を示すことになる。0.12%Al、0.08%Fe、ZnのB浴はこの温度では $\text{FeZn}_7$ が晶出し、浴中Al濃度の低下はない。Bの位置から垂直方向に470°Cの溶解度曲線と交わる点b1との濃度差に相当する過剰のFeが $\text{FeZn}_7$ として晶出していることになる。このb1がB浴の溶解Al濃度と溶解Fe濃度を示し、それぞれ0.12%および0.038%である。0.14%Al、0.05%Fe、ZnのC浴は、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ とともに $\text{FeZn}_7$ がわずかに晶出していた。470°CではCの位置から0.13%Alの交点であるC1まで $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ が晶出し、それから470°Cの溶解度曲線と垂直方向で交わるc2まで $\text{FeZn}_7$ が晶出して両者が共存していることになる。交点c2が溶解Al0.130%、溶解Fe0.038%である。0.18%Al、0.04%Fe、ZnのD浴は470°Cでは交点d1まで $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ のみが晶出し、溶解Al0.162%、溶解Fe0.023%である。このように全Al濃度、全Fe濃度が分かればこのFeの平衡溶解度曲線から溶解Al、溶解Fe濃度が明らかになり、高温での浴状態を推定することが可能である。なお、生産ラインのZnポット中におけるドロスの分布状態については続報で報告する。

#### 4・4 冷却過程でのZn浴状態の変化

470°Cから徐冷した場合の浴状態の変化もFig. 6の溶解度

曲線から理解できる。10~100°C/sの冷却速度で冷却した場合、冷却過程でA、D浴は $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ の、B、C浴は $\text{FeZn}_7$ の晶出が観察された。A、D浴は溶解Al濃度が0.13%以上であるから、470°Cから冷却すると、浴温の低下につれて、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ が晶出する。D浴は470°Cで晶出している $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ (Dからd1の濃度差に相当)に加えて、冷却過程で晶出した $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ が共存することになる。B、C浴は溶解Al濃度が0.13%以下なので、この温度から冷却すると $\text{FeZn}_7$ のみが晶出する。C浴は $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ と $\text{FeZn}_7$ の共存域でありながら、徐冷すると $\text{FeZn}_7$ が増加したのはこのためである。

ドロスの全晶出量は各温度ステップにおけるFeの過飽和量(晶出の駆動力)と拡散速度の積の時間積分として表現される。各温度における過飽和量や拡散速度は冷却速度に依存しないと考えられるが、晶出時間は冷却速度の逆数であるから、冷却速度の低下に伴いドロス晶出量が增大するのは合理的である。なおここで考慮する晶出時間は主に凝固までの時間である。固体Zn中のFeの固溶量は、Znの凝固点直下の419°Cにおいても極めて微量(0.008%)<sup>16)</sup>であることから凝固後のZn中のFeの拡散は無視できると考える。

本報告では主に470°CのZn浴状態を例にとって述べたが、浴温によってFeの溶解度が変化するので、従来、全Al濃度あるいは有効Al濃度(全Al濃度-全Fe濃度=有効Al濃度)で表示していた管理指標としての浴中Al濃度は、溶解Al濃度および溶解Fe濃度で表示した方が熱力学的に意味のある記述と考える。

## 5. 結言

CGLの生産ラインをシミュレートしたZn浴を実験室的に調査し、ドロス生成に及ぼす浴サンプリング時の冷却速度の影響を調査して、以下の知見を得た。

(1) 10°C/s以上の超急冷で作成したZn塊中には冷却過程でのドロス晶出がなかった。しかし一般的に用いられているサンプル採取法の冷却速度では冷却過程で晶出するドロス量が増加し、粗大化も観察された。これから高温での真の浴状態を知るには、10°C/s程度的高速冷却が必要である。

(2) 冷却過程で晶出するドロスは浴中Al濃度によって異なり、0.13%以上では $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ が、それ以下では $\text{FeZn}_7$ が晶出する。

(3) 高速冷却実験をもとにZn浴中でのFeの平衡溶解度曲線を求め、0.13%Al以上では $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ が晶出し、 $\text{Fe}+5/2\text{Al}=1/2\text{Fe}_2\text{Al}_5$ の平衡が成立しているとして $\log\text{Fe}_2\text{Al}_5=5.37-9354/T$ を得た。

(4) この平衡溶解度曲線からZn-Al-Fe系3元状態図が補正できるとともに、高温および冷却過程の浴中での晶出状態が推定できることを示した。

(5) 低冷却速度ほど冷却過程でドロスが粗大化するの、浴温の低下に伴いFeの溶解度が減少して、晶出するFeが増

加すること、また凝固するまでの時間が長くなるためと考えられる。

#### 文 献

- 1) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, **60** (1974), p.96
- 2) 大居利彦, 島田聰一, 近藤隆明: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1736
- 3) 橋本孝夫, 石原晴彦, 山中静雄, 栗田興一, 宮内澄隆, 山内昭良: 材料とプロセス, **6** (1993), p.1561
- 4) 黒部 淳, 松原茂雄, 中本一成: 材料とプロセス, **6** (1993), p.574
- 5) 高村日出夫, 加藤千昭, 森戸延行: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1631
- 6) W.Köster and T.Godeck: Proc, 9th Int. Conf, on Hot dip Galvanizing (ZDA981971)
- 7) E.H.Rennhack: Trans AIME, **221** (1961), p.775
- 8) 山口 洋, 久松敬弘: 鉛と亜鉛, **56** (1973) 11, p.19
- 9) 例えば, 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, **59** (1973), p.1994
- 10) R.K.Pitler: Nicholas J.Grand Symposium, MIT, (1985) June
- 11) 森山 昭: 金属, **7** (1977) 48, p.27
- 12) 新宮秀夫: 凝固理論と応用(金属学会セミナー)日本金属学会, (1991), p.49
- 13) G.Hargreaves: 基礎化学熱力学, (1968), p.15 [東京化学同人]
- 14) T.Moreau, M.Dauzat and F.Stouvenot: GALVATECH'92, (1992) Sep8-10, p.449
- 15) S.Belisle, V.Lezon and M.Gagne: Proc., The Galvanizers Association, **81** (1989), p.44
- 16) M.Hansen and K.Ånderko: Constitution of Binary Alloy, (1959), p.737 [Mcgraw-Hill, New york]