

# 溶融55mass%Al-Zn合金めっき浴中ドロスの抽出分離定量

藤本 京子\*・志村 眞\*・吉岡 啓一\*・船橋 佳子\*<sup>2</sup>

Isolation and Identification of Dross Precipitated in 55mass% Al-Zn Bath

Kyoko FUJIMOTO, Makoto SHIMURA, Keiichi YOSHIOKA and Yoshiko FUNAHASHI

**Synopsis** : Based on studies of the electrochemical stability of the intermetallic compound (Al-Fe-Si-Zn) in a 55mass% Al-Zn bath, a method of isolating and identifying the composition of the dross was established.

The dross was extracted by controlled potential electrolysis at  $-1.4V$  vs. SCE in a 10mass% NaOH solution. A small amount of residual Zn was removed by dissolving with concentrated  $HNO_3$ . The extracted dross was dissolved in HCl and the amounts of Al, Fe, Si and Zn were determined by ICP-AES. The concentration and chemical composition of the dross in rapid-cooled and air-cooled samples were almost equivalent.

The method of controlled potential electrolysis in an NaOH solution was also found to be applicable to the removal of the upper layer of 55mass% Al-Zn plate for electron microscope observation of the alloyed layer (Al-Fe-Zn-Si intermetallic compounds).

**Key words** : dross; Al-Zn bath; controlled potential electrolysis; intermetallic compound; analysis; Al-Zn plate; inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.

## 1. 緒言

溶融Zn-Al合金めっき鋼板は、通常の溶融亜鉛めっき鋼板に比べて3～6倍の高い耐蝕性を示し、熱反射率や加工性にも優れていることから、住宅用外壁や屋根材などの建材に加え、電気機器、自動車、産業用機器などにも広く用いられるようになってきた。しかし、操業時、めっき浴中にドロスと呼ばれる合金が生成し、これが鋼板表面に付着して外観不良、めっき剥離や腐食の起点となることがある。これまでシンクロール上に堆積したドロス組成を電子線プロンプマイクロナリシス(EPMA)で分析した報告例<sup>1)</sup>はあるが、浴中のドロス濃度及び化学組成を明確化した旨の報告は見られない。そこでドロスの生成、板への付着機構の解明や操業条件の最適化に寄与すべく、溶融55mass%Al-Zn-1.6mass%Si合金めっき浴中の電解抽出によるドロスの分析方法を検討・確立したので以下に報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

ドロス抽出のための電解液には以下のものを用いた。

- (1)塩酸系電解液：塩酸 0.01, 0.1, 1M水溶液及び0.01M塩酸-2mass%硫酸亜鉛水溶液
- (2)マレイン酸系(MA系)電解液：10mass%マレイン

酸-2mass%硫酸亜鉛-メタノール溶液及び10mass%マレイン酸-2mass%アセチルアセトン-1mass%塩化リチウム-メタノール溶液

(3)サリチル酸メチル系(MS系)電解液：4mass%サリチル酸メチル-1mass%サリチル酸-(1, 2, 3mass%)ヨウ化カリウム-メタノール溶液

(4)水酸化ナトリウム系電解液：水酸化ナトリウム2, 5, 7, 10mass%水溶液

その他、酸や有機溶媒等の試薬はすべて特級品を用いた。

### 2.2 供試料

実験に供した試料は溶融55mass%Al-Zn-1.6mass%Siめっき浴より化学分析用に採取した鑄込み試料を用いた。電解挙動調査に用いた各合金は、Table 1に示すような組成比で純金属(99.99mass%up)を混合し、ガス分析用抵抗加熱炉(堀場製作所製、EMGA-650)を用いて、ヘリウム気流中1300～1500°Cで約30秒×2～3回加熱溶解して調製した。合金の均一性は光学顕微鏡で観察し、組成はX線回折及び化学分析により確認した。

### 2.3 実験装置

めっき試料及び各合金の分極挙動調査には北斗電工(株)製全自動分極測定装置HZ-1Aを、また試料の電解には藤原製作所製定電位・定電流電解装置FV-128を用いた。ドロスの組成分析には島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)ICPV1015Wを使用した。

平成8年9月20日受付 平成8年11月12日受理 (Received on Sep. 20, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260)

\* 2川鉄テクノリサーチ(株)分析・評価センター (Chemical & Physical Analysis Center, Kawasaki Steel Technoresearch Corp.)

Table 1. Chemical composition of Fe-Al(-Si) alloys.

(mass %)

	Fe	Al	Si
FeAl	67.42	32.58	-
FeAl <sub>2</sub>	50.86	49.14	-
FeAl <sub>3</sub>	40.83	59.17	-
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	45.29	54.71	-
Fe <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> (K1)	54.99	26.57	18.44
Fe <sub>6</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>5</sub> (K2)	41.92	40.51	17.57
Fe <sub>5</sub> Al <sub>9</sub> Si <sub>5</sub> (K3)	42.15	36.65	21.2
FeAl <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> (K4)	28.94	41.95	29.11
Fe <sub>6</sub> Al <sub>15</sub> Si <sub>5</sub> (K5)	38.07	45.98	15.95
FeAl <sub>4</sub> Si (K6)	29.11	56.25	14.64
Fe <sub>5</sub> Al <sub>20</sub> Si <sub>2</sub>	31.91	61.67	6.42

## 2・4 実験方法

(1) 化学浸漬法：2・2の浴試料約1gを塩酸(1+19), 10mass%水酸化ナトリウム-2mass%過酸化水素水, 及び10mass%ヨウ素-エタノール溶液<sup>2)</sup>各200mlに浸漬し, ドロス及びマトリックスの溶解状況を調査した。

(2) 電位-電流曲線の測定：マトリックス金属としてAl, Zn, Si, Fe及び実際の浴試料, ドロス組成に類似した合金として前田ら<sup>3)</sup>, Selverianら<sup>4)</sup>の報告及び, Fe-Al-Si系平衡状態図<sup>5)</sup>からTable 1に示すFe-Al及びFe-Al-Si系合金を選択した。実際のドロスはこれらの3元系合金のSiあるいはAlの一部がZnに置き変わったものと考えられる。これらの金属の各電解液(2・1)中での分極挙動を2・3の全自動分極測定装置を用いて測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3・1 めっき板上及び浴中ドロスの観察

浴中ドロスを抽出・定量する方法を確立するには, ドロスの組成や存在状態を明らかにする必要がある。そこで板上に付着したドロス及び浴試料中に存在するドロスを走査電子顕微鏡(SEM-EDX)により観察・同定した。めっき板上でめっき層の剝離が目視で確認される部分のSEM観察写真及びEDX分析結果をFig. 1に示す。めっき剝離部の中心には数~100 $\mu$ m $\phi$ 程度のAl-Fe-Si-Zn合金が多数観察される。一方, 浴試料を切断, 研磨後, EPMAでマッピングしたところAl含有率の高い $\alpha$ -Al部とZnの高い $\alpha$ -Al+ $\beta$ -Znの混晶の部分(マトリックス), 金属Siのみが存在する部分, そして数10 $\mu$ m程度のFe, Si, Al, Zn 4元素が確認される部分が観察され, これがめっき層中に付着, あるいは巻き込まれたドロスと推定された。

### 3・2 浴中ドロス抽出方法の検討

#### 3・2・1 化学浸漬法の検討

浴試料からのドロス抽出法として, まず操作の簡便な化学浸漬法を検討した。前述のEPMA観察結果からもわかる

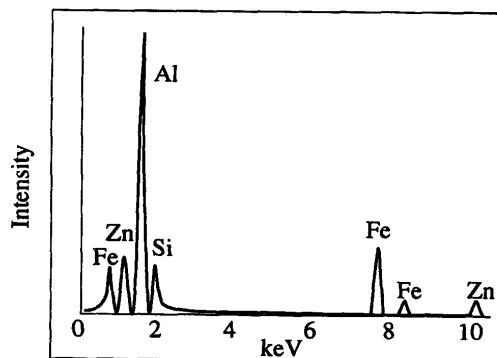
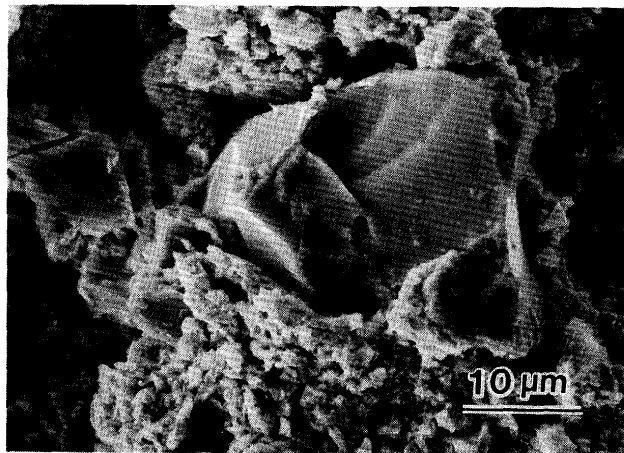


Fig. 1. Observation and analysis of dross on 55mass% Al-Zn plate by analytical electron microscope.

ように浴試料を冷却した後のマトリックスはAl-Zn-Siの完全固溶体ではなく,  $\alpha$ -Alと $\alpha$ -Al+ $\beta$ -Znの混晶に金属Siが晶出した構造を持つ。このマトリックスの主成分であるAlとZnは両性金属で酸にもアルカリにも可溶であることから, 浸漬液には塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液を選択した。また, めっき上層の剝離に用いられているヨウ素-エタノール溶液による溶解<sup>2)</sup>も合わせて検討した。なお浸漬後の残さはX線回折及びSEM-EDXで同定した。塩酸(1+19)に浸漬すると3時間で約0.2g程度の試料が溶解するが, 目的のAl-Fe-Si-Zn合金と共に多量のAlとSiと少量のAl-Znが残存し, 塩酸濃度及び浸漬時間を増大させるとAlと共に合金の溶解も増大した。

アルカリ浸漬(10mass%NaOH-2mass%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)では塩酸溶解に比べて試料の溶解が緩慢で約0.3gの溶解に24時間程度かかる。残さ中にはドロスと共に多量のSi, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びFe水酸化物が検出され, 塩酸溶解に比べZnの残存量も多い。ドロスもアルカリによってAlが選択的に溶解し, Fe, Si比率の高い酸化物(あるいは水酸化物)を生成したものと推定される。一方, ヨウ素-エタノール浸漬(10mass%I<sub>2</sub>-EtOH)では試料の溶解は早い(1時間で1.5g)ものの反応が激しく, 合金の溶解も顕著であった。またヨウ素量が不足すると多量のAl及びZnの酸化物(あるいは水酸化物)の生成が認められた。以上, いずれの浸漬法でもAl-Znマトリックスからド

Table 2. Analysis of extracted precipitates from 55mass% Al-Zn bath by X-ray diffraction and analytical electron microscope.

Electrolysis	Potential (mV)	Xray diffraction	SEM	Judgement
0.05M HCl - 2mass% ZnSO <sub>4</sub>	-300	Al > Si > Zn > dross $\alpha$ -Fe	Surface of dross was dissolved.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difficult to separate Al and dross</li> <li>• Dissolution of dross</li> </ul>
10mass% MA - 1mass% LiCl	constant current (200mA)	Si > dross, Al, Zn	Surface of dross was dissolved.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difficult to separate matrix and dross</li> <li>• Dissolution of dross</li> </ul>
4mass% MS - 1mass% SA - 2mass% KI	0	Si > dross, Al, Zn	Shape of dross was clear.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difficult to separate matrix and dross</li> </ul>
5mass% NaOH	-1450	Zn > Si > dross	Shape of dross was clear. Oxide was formed on the surface of dross.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Enable to separate Al and dross.</li> <li>• dissolution of dropped dross</li> <li>• Enable to give enough amount of dissolved sample because of the stop to electrolyze</li> </ul>
10mass%NaOH (with Pt cup)	-1450	Zn > Si > dross	Shape of dross was clear.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Enable to separate Al and dross.</li> </ul>

ロスを完全な形で抽出するのが困難なことがわかったので、次に電気化学的方法によりドロスとマトリックスを分離する方法を検討することにした。

### 3.2.2 電解抽出法の検討

電解法によるドロスの抽出を検討するため、各種電解液中でのマトリックス及び合金の分極挙動を調査した。

実際のドロス組成に近いと推測されるFeAl<sub>3</sub>及びFe<sub>5</sub>Al<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>はAl含有率が高いため、分極挙動がマトリックスであるAlと類似しており、どの電解液を用いても分極曲線の立ち上がりの電位に大きな差は得ることはできなかった。そこで実際のAl-Zn浴試料と合金で分極曲線の立ち上がりの差が比較的大きい電解液としてHCl系、MA系、MS系、NaOH系の5種類の電解液を選択し、実際の浴試料の電解を試みた。電解状況及び抽出残さのX線回折及びSEMによる観察・同定結果をTable 2に示す。ドロスはMS系及びNaOH系ではほぼ完全な状態で抽出できた。しかし、マトリックスのAl-Zn試料は分極曲線ではあたかも合金の様なめらかな立ち上がりを見せるものの、実際に電解してみると各電解液に対してAlとZnがそれぞれ全く別の挙動を示し、均一な溶解が難しいことがわかった。HCl系及びMA、MS系ではZnが選択的に溶解し、NaOH系ではAlが選択的に溶解する。ドロスは高Al含有合金であり、電解後の後処理でAlと分別することはきわめて困難と考えられることから、若干量のZn残存は認められるもののAlとの分離の可能なNaOH系による電解抽出をさらに検討することにした。なお浴中に共存する金属Siは電気化学的にきわめて安定で他のマトリックスと同時に溶解することは困難なので、ドロスと共に抽出後、ドロスのみを溶液化して定量することにした。

NaOH電解法ではNaOHの濃度が増すほど電流密度及び試料溶解量は増大し(NaOH濃度が低いと試料表面をSiが覆った時点で電解はほぼ終了する)、Zn残存量は減少する。10mass%NaOH溶液中でのマトリックス及び合金の分極曲線の一例をFig. 2に示すが、AlとZnの電流密度は-1400mV vs.

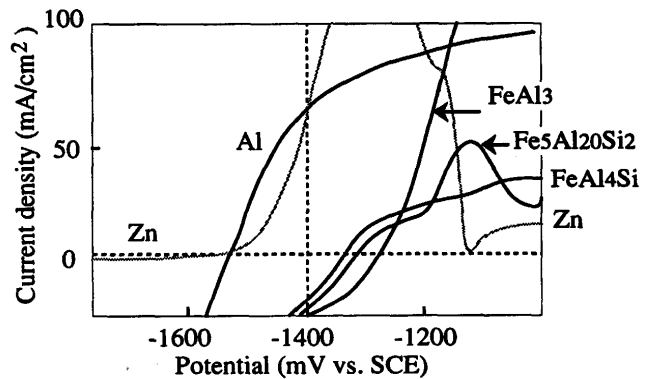


Fig. 2. Potential-current curves of Al, Zn and intermetallic compounds in 10mass% NaOH solution.

SCEでほぼ同等になり、マトリックスが比較的均一に溶解することが推測される。しかしNaOH濃度を高くするとドロスに対する化学溶解作用も大きくなることから、電解容器の底部に試料と同電位に接続した白金皿を設置し、試料から脱落したドロスにも電位規制して化学溶解を抑制した。

以上の検討結果より、少量のZnの残存はあるもののAlとドロスの分別が可能で、ドロスの溶解のほとんどない10mass%NaOH溶液を用い、-1400mV vs. SCEで定電位電解する条件を採択した。

### 3.2.3 亜鉛除去法及びドロス溶解方法の検討

ドロスを含む抽出物からZnを除去する方法として、ドロスがAl含有率の高い合金で酸化被膜を生成しやすいことを利用して酸化性の酸によるZnの選択溶解を検討した。酸化性の酸としては溶融Znめっき(GA)浴中のドロス(Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>: 54mass%Al)の抽出に用いられている発煙硝酸<sup>6,7)</sup>が最も有効と考えられたが、取り扱い及び溶解後の処理のしやすさから通常の濃硝酸による溶解も合わせて検討した。電解抽出後の残さ(試料約1g溶解)を発煙硝酸及び濃硝酸に常温で5~10分浸漬した後の残さを定量した結果をTable 3に示

Table 3. Analytical results of extracted dross in 55mass% Al-Zn bath after treatment with fuming nitric acid and nitric acid.

(mass %)				
Acid for dissolution	Al	Fe	Si	Zn
Fuming nitric acid	0.38	0.24	0.07	0.05
	0.36	0.21	0.05	0.06
Nitric acid	0.37	0.21	0.05	0.06
	0.39	0.23	0.06	0.07

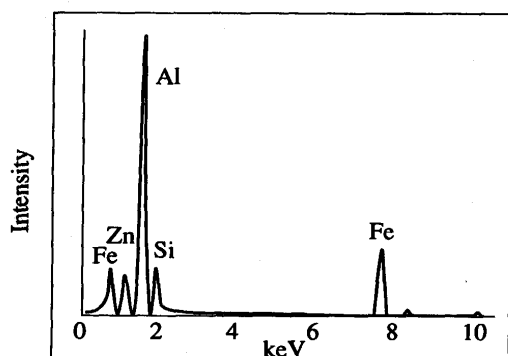
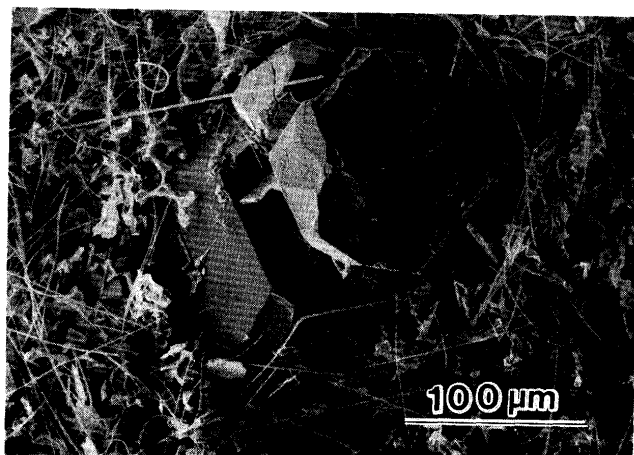


Fig. 3. Observation and analysis of extracted dross in 55mass% Al-Zn bath by analytical electron microscope.

す。

発煙硝酸及び濃硝酸浸漬では各元素の分析値にほとんど差はなく、共にZn定量値の再現性も良好なことから、濃硝酸を用いてもドロスを溶解することなくZnの選択溶解が可能なのことがわかった。濃硝酸浸漬後の残さのSEM写真をFig. 3に示すが、数μmφ程度の微細なものから数100μmφ程度の大きなものまで溶解することなく抽出されており、EDX分析でもドロスが溶解した際に出現する酸素のシグナル(溶解したドロスの一部が酸化物あるいは水酸化物を生成する)は検出されなかった。また X線回折でも濃硝酸浸漬後の残さからはドロスとSiのシグナルのみが検出され、Znが完全に溶解していることが確認できた。

ドロスの定量に当たっては前述のように、ドロスよりも化学的、電気的に安定な金属Siを残してドロスのみを溶解す

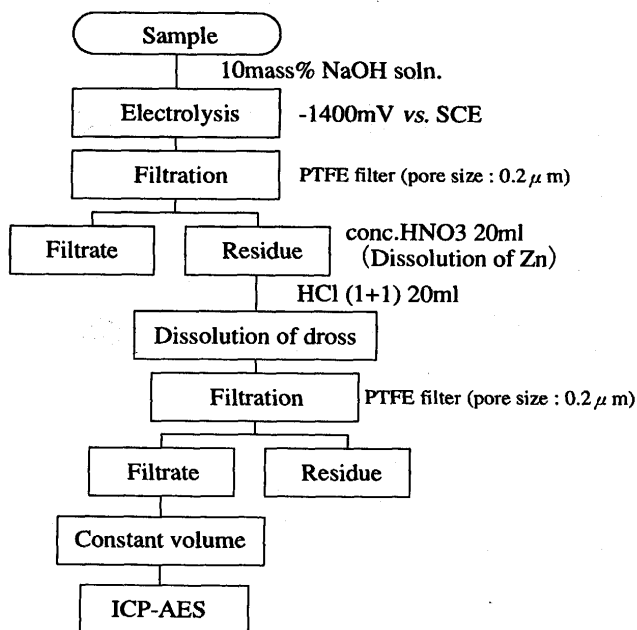


Fig. 4. Analytical procedure of dross in 55mass% Al-Zn bath.

ることを試みた。ドロスは塩酸(1+1)で加温することにより比較的容易に溶解できたのでこれを採択した。

### 3.2.4 確立した浴中ドロスの分析方法

決定した浴中ドロス分析方法の概要をFig. 4に示す。電解には前述の受け皿付きの電解容器を用い、ドロス溶解後の溶液はICP-AESで定量した。前処理所要時間は試料を約1g電解する場合で約1日である(電解時間2~3時間)。

### 3.2.5 実際試料への適用

本法の分析精度及び試料溶解量の影響を調べるために同一試料の試料溶解量を変化させて繰り返し分析を行った。結果をFig. 5に示す。浴中ドロス濃度はややばらつきが大きく特に試料量0.5g以下で顕著である。一方、ドロス組成は試料溶解量によらずほぼ一定であることから、浴中濃度のばらつきは分析のばらつき以外に試料内のドロスの偏析の影響も大きいものと考えられる。しかし試料溶解量を0.7g以上とすれば、ばらつきは各元素共相対標準偏差で15%以内に抑えられることから試料溶解量は1g以上とした。

またドロス中の各元素濃度(ドロス組成)の分析結果をTable 4に示す。2試料間及び同一試料内でのばらつきは比較的小さく、ドロスはほぼ均一な組成を有する合金であることがわかる。また試料溶解量によらず良好な精度で分析値が得られていることからドロスの化学溶解も起こっていないことが確認できた。

### 3.2.6 急冷試料と徐冷試料の比較

浴中ドロス分析値をドロス生成状態の解析や抑制機構の解明に役立てるためには、できるだけ実際のめっき浴に近い状態で試料を採取する必要がある。GA浴の場合、通常分析用に使用されている鑄込み試料(以下徐冷試料とする)では冷却過程でドロス(Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>)と同組成の合金が析出する。

そのため実際の浴組成を反映した試料としては、銅板状に浴を打ち付けて急冷した試料を用いる必要があるとされてきた。そこで今回の溶融55mass%Al-Zn浴でも同様の現象があるかどうか、同一の浴から採取した徐冷試料及び急冷試料を分析し、浴中ドロス量及び組成を比較した。なお冷却過程で析出するドロスは浴中で生成したドロスに比べ微細であることが予測されるので、ふるい分けにより100 $\mu\text{m}\phi$

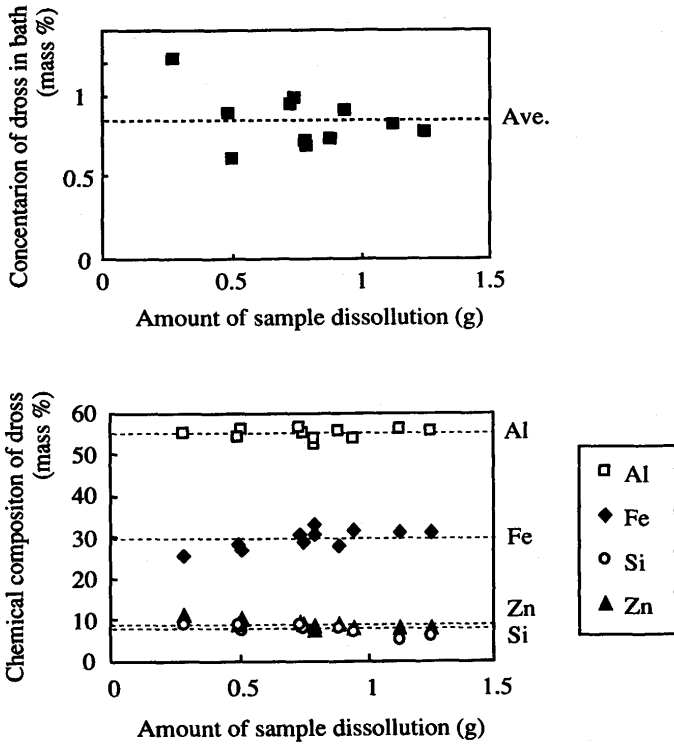


Fig. 5. Effect of the amount of sample dissolution on the analytical results of dross.

Table 4. Composition of dross in 55mass% Al-Zn bath.

(mass %, n = 6)

Sample		Al	Fe	Si	Zn
1	means	54.9	29.8	7.0	8.4
	$\sigma^*$	1.47	2.39	1.03	1.02
2	means	55.0	29.2	7.4	8.6
	$\sigma^*$	1.13	2.35	1.06	1.18

$\sigma$  : standard deviation

以下と以上に分けて定量した。結果をTable 5に示す。粒径100 $\mu\text{m}\phi$ 以上の大きなドロスでは、各元素の浴中濃度は急冷試料と徐冷試料ではほとんど差はない。また組成比もほぼ同一である。徐冷試料中の微細な(<100 $\mu\text{m}\phi$ )ドロスでも組成比は同じであった。一方、急冷試料中の微細なドロスではSi含有率がその他のドロスの組成比に比べてやや高い。これは急冷によって生じた極微細なSi<sup>4+</sup>が一部溶解あるいは粒子として試料溶液中に混入したためと推定される。その他の元素の浴中濃度は徐冷試料にほぼ等しいことから、溶融55mass%Al-Znめっき浴では急冷試料と徐冷試料中のドロス定量値には差がなく、冷却過程におけるドロスの生成は認められないと考えられる。急冷試料は、試料が不定形で表面の研磨などの前処理が煩雑なうえ、電解中に試料の一部が電極から脱落する恐れがあることから、徐冷試料での分析が可能になれば作業が効率化できると共に精度のよいデータが提供できることになる。

### 3.3 めっき板試料観察への適用

めっき浴組成はめっき板上層部の組成とほぼ同一であることから<sup>4)</sup>前述のアルカリ電解法をめっき板上層部の剥離に適用し、合金層の観察を行った。合金層の剥離の起こりやすいI<sub>2</sub>-EtOH<sup>2)</sup>浸漬法に比べ、アルカリ電解法では、板自体を電位規制して合金の溶解を抑制しているため、合金層の溶解・剥離も比較的起こりにくい。SEM観結果の一例をFig.

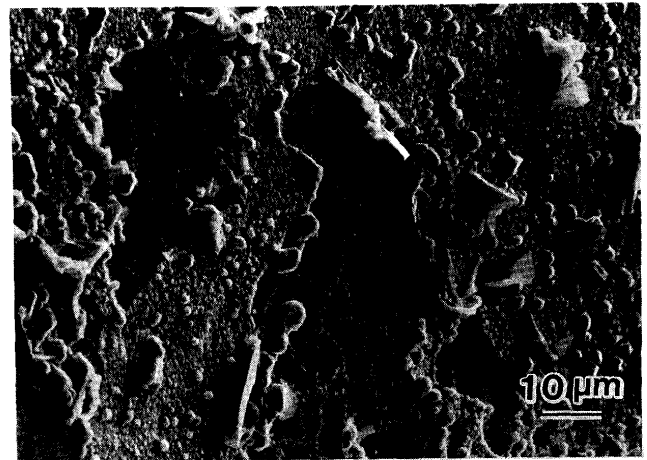


Fig. 6. Observation of alloy layer of 55mass% Al-Zn plate by analytical electron microscope.

Table 5. Comparison of the concentration of dross between the rapidly cooled samples and the bomb samples of 55mass% Al-Zn bath.

(mass%)

	Size	1 - 100 $\mu\text{m}\phi$				> 100 $\mu\text{m}\phi$				Total			
		Element	Al	Fe	Si	Zn	Al	Fe	Si	Zn	Al	Fe	Si
Rapidly cooled sample	1	0.071	0.045	0.022	0.007	0.069	0.037	0.006	0.008	0.141	0.082	0.028	0.016
	2	0.087	0.052	0.023	0.009	0.065	0.033	0.006	0.010	0.152	0.084	0.029	0.019
	Ave.	0.079	0.048	0.022	0.008	0.067	0.035	0.006	0.009	0.146	0.083	0.028	0.017
Bomb sample	1	0.076	0.041	0.009	0.010	0.078	0.044	0.008	0.009	0.153	0.084	0.017	0.019
	2	0.083	0.040	0.009	0.012	0.077	0.044	0.008	0.009	0.160	0.084	0.017	0.020
	Ave.	0.079	0.040	0.009	0.011	0.077	0.044	0.008	0.009	0.157	0.084	0.017	0.020

6に示す。立方体状の微細な合金層(Al-Fe-Si-Zn合金)の上にドロスと同形態の合金及びSiが観察される。またこの試料では板の圧延方向に沿って地鉄が露出した部分が観察され、この地鉄露出部には鋼板の粒界に沿って細かな析出物の生成が観察された。電解放射型電子銃を搭載したオージェ電子分析法によりこの合金の分析及び元素マッピングを試みたところ、粒界に生成した合金はAl, Siを含まないZn-Feの合金であることがわかった。これは合金層を形成していないめっき未付着部であると推定され、このような合金層観察方法が欠陥部の検出などにも有効であることが確認された。

#### 4. 結言

以上、溶融55mass%Al-Zn合金めっき浴中ドロスの定量方法を検討し、以下の結果を得た。

(1) 10mass%NaOH溶液中-1400mV vs. SCEで定電位電解後、残存する少量のZnを濃硝酸で溶解する。残さ中に残存するドロスを塩酸で溶解してICP-AESで分析することにより、浴中ドロス濃度及びドロス組成を明確化することができた。試料溶解量を1g以上にすれば、浴中ドロス濃度

は相対標準偏差15%以下で定量できる。

(2) 分析用に採取された鋳込み試料と急冷試料中のドロス組成及び濃度はほとんど等しく、ドロス分析値には冷却過程の影響はないことが確認できた。

(3) 上述のアルカリ電解法によりめっき板試料のめっき上層を剝離し、合金層の観察に適用した。数10~100nm $\phi$ の微細な立方体の積層により形成された合金層上に多数の成長した合金(ドロス)と金属Siが付着している状態が観察され、本法が合金層の観察時の前処理法としても有効であることがわかった。

#### 文 献

- 1) F.Yoshii : Proceeding of Pac ZAC 93, (1993), 1.
- 2) J.Lysagt : Proceeding of Inter ZAC 83, (Confidential to Galvalume License only), (1983), 367.
- 3) 前田千鶴子, 松島朋裕, 下村順一, 磯部 誠 : 材料とプロセス, 5 (1995), 991.
- 4) J.H.Selverian, M.R.Notis and A.R.Marder : J.Mat. Eng., 9 (1987), 133.
- 5) 武田修三, 六崎賢亮 : 鉄と鋼, 5 (1940), 1.
- 6) G.J.Harvey and P.D.Mercer : Metall.Trans, 2 (1973), 619.
- 7) 船橋佳子, 京馬幸子, 吉田直志, 松村泰治 : 材料とプロセス, 4 (1991), 1412.