シリコン含有鋼板の溶融亜鉛めっき焼鈍前酸化における硫化鉄の酸化促進効果

飛山 洋^{1,*1} 多田 雅彦^{1,*2} 藤田 栄^{1,*3} 竹山 雅夫²

¹JFE スチール株式会社スチール研究所

²東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 12 (2014), pp. 441-448

© 2014 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Iron Sulfide on Oxidation of Si-Bearing Steel Prior to Reducing Anneal during Galvanizing Process

Yoichi Tobiyama^{1,*1}, Masahiko Tada^{1,*2}, Sakae Fujita^{1,*3} and Masao Takeyama²

¹Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, Fukuyama 721-8501

²Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

Effect of pre-treatment by sulfate solution on the oxidation of Si-bearing steel prior to reducing anneal was investigated to improve the galvanizability of the steel in galvanizing. Ammonium sulfate and diluted sulfuric acid accelerate the oxidation of the Si-bearing steel: they produce the same amount of iron oxide as a steel without silicon. Silicate containing iron and manganese, which retards the outer diffusion of iron ions during oxidation, is continuously formed at the interface between an iron oxide film and the steel without ammonium sulfate. FeS, generated by the reaction of SO₂ from (NH₄)₂SO₄ and steel, is observed in the iron oxide film near the interface between the iron oxide film and the steel treated with ammonium sulfate. Iron ions diffuse through FeS after this reaction. Ammonium sulfate accelerates the oxidation of the Si-bearing steel not only because FeS acts as the outer diffusion path of iron ions but also because the formation of silicate is delayed due to the generation of SO₂.

[doi:10.2320/jinstmet.J2014030]

(Received June 24, 2014; Accepted October 14, 2014; Published December 1, 2014)

Keywords: silicon, manganese, steel, oxidation, galvanizability, diffusion, iron oxide, sulfur, ammonium sulfate, iron sulfide, silicate

1. 緒 言

地球温暖化対策の一つとしての車両軽量化と衝突安全性の確保という観点から、自動車用鋼板として高張力板の開発が近年盛んになっている。周知のとおり、鋼板の強化には Si や Mn などの固溶強化元素の添加が必須となっており、これらの元素が添加された各種自動車用高強度鋼板が開発されている。

一方、自動車用鋼板には車体防錆という観点から亜鉛めっき鋼板が使われており、なかでも製造コストが低廉で高耐食性を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)が現在亜鉛めっき鋼板の主流として開発実用化されている。

しかしながら高強度鋼板を素材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する場合、必須の添加元素である Si や Mn などが易酸化元素であるため、めっき前の焼鈍時にこれら成分元素が選択的に酸化して表面に濃化し、めっき性を劣化させ

るという問題、さらには合金化反応が遅延するという問題が生じる¹⁻¹⁷⁾。

これらの問題を解決するために、これまで様々な手法が報告されている。鋼板にプレめっきを施す¹⁸⁻²³⁾、鋼板を研削する^{24,25)}などの方法、さらに一度焼鈍した鋼板の表面濃化物を溶融亜鉛めっきライン(CGL)の入り側酸洗で溶解除去するという 2 回焼鈍法²⁶⁾なども報告されている。しかしながら、これらの方法はコスト的に有利とはいえない。

CGL の焼鈍炉は加熱帯および還元帯から成り、このうち加熱帯の種類は NOF (Non-Oxidizing Furnace) および RTF (Radiant Tube Furnace) に大別される²⁷⁾。高強度鋼板にめっきを施す場合、酸化還元型 CGL において還元帯での焼鈍の前に NOF で鋼板を酸化(焼鈍前酸化)することが有効であることが報告されている^{1,2,28,29)}。GA の素材に高強度鋼板として Si 含有鋼板を使用する場合、この酸化還元法はコスト的には有利である。しかし、シリケート保護層の生成により耐酸化性が優れる Si 含有鋼³⁰⁾は軟鋼に比較して酸化が遅く、良好なめっきが困難であることが報告されている²⁹⁾。

今回、Si 含有鋼板を素材とした GA を CGL で低廉に製造することを目的に、従来の酸化還元型 CGL において通常の操業条件を変えることなく素材に前処理のみを施すことで焼鈍前酸化が促進されるかどうかの検討を行った。

*1 現在: JFE 鋼板㈱ (Present address: JFE Galvanizing & Coating Co., Ltd.)

*2 現在: JFE スチール㈱東日本製鉄所 (Present address: East Japan Works, JFE Steel Corporation)

*3 現在: JFE テクノリサーチ㈱ (Present address: JFE Techno-Research Corporation)

Si 含有鋼は酸化された時、酸化皮膜/鋼板界面に Si の酸化物や複合酸化物が連続的に生成し、この皮膜により Fe の外方拡散が抑制されるため、軟鋼に比べて酸化しにくい²⁹⁾。一方金属の高温硫化腐食では、硫化物生成による保護性酸化皮膜の破壊または生成の抑制が起こるため腐食が促進することが知られている³¹⁾。

したがって本研究では、Si 含有鋼の酸化を促進させるために、Fe の硫化物を焼鈍前酸化中に意図的に生成させることにより、酸化皮膜/鋼板界面の Si の酸化物または複合酸化物の連続生成を抑制することに着目した。すなわち、Fe の硫化物生成のために硫酸系の水溶液を焼鈍前酸化の前に鋼板に塗布し、その焼鈍前酸化促進効果を定量的に把握する³²⁾とともに、酸化皮膜構造の調査を未処理材との比較で行うことで酸化促進機構の解明を試みた。

2. 実験方法

実験には、Table 1 に組成を示す Si 含有率の異なる厚さ 1.0 mm の冷延鋼板の未焼鈍材を用いた。

酸化実験には、幅 70 mm、長さ 180 mm の素材に電解脱脂を施した材料と、それに硫酸アンモニウム水溶液、希硫酸でそれぞれ処理した材料を供した。

硫酸系溶液による前処理は、溶液を鋼板片面にバーコーターで塗布し、引き続き 393 K で 120 s 乾燥させることで行った。硫黄付着量を調整する場合には、塗布溶液の濃度を变化させた。

鋼板上の硫黄は、炭素・硫黄分析装置を用い酸素気流燃焼-赤外吸収法により分析した。鋼板上の硫黄量は、硫酸系溶液処理した鋼板の硫黄量から未処理の鋼板の硫黄量を差し引くことで求めた。また、塗布後乾燥した試料には、EPMA による硫黄の面分析を行った。

酸化実験は、Fig. 1 に示す溶融亜鉛めっき装置の赤外加熱炉の部分を用いて行った。酸素分圧 25~100 Pa の N_2 - O_2 混合ガスを 293 K の水をくぐらせることで露点調整した後、溶融亜鉛めっき装置に $25\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ の流速で導入し、この雰囲気ガス中において素材を昇温速度 $10\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ で 723~1123 K まで昇温し、1 s 間保持した後、 N_2 ガスで室温まで冷却した。

実験で得られた酸化皮膜の調査は、以下の手法によった。酸素は、酸素・窒素分析装置を用い黒鉛ルツボ中で溶解し赤外吸収法により分析した。まず、分析しない面の酸化皮膜を研削除去し、研削後の板厚 $t\text{ mm}$ を測定後、この鋼板の酸素濃度 $X_1\text{ mass}\%$ を分析した。鉄酸化物中の酸素質量 $W_0\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ は、これらの値と硫酸系溶液処理前の鋼板の酸素濃

度 $X\text{ mass}\%$ から Fe の密度 $7.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を用いて次式により算出した。

$$W_0 = 79 \times t \times (X_1 - X) \quad (1)$$

本報告では、この鉄酸化物中の酸素質量 $W_0\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ を鉄酸化物量と定義する。なお、この鉄酸化物量は後述するように Fe の酸化物以外に Si または Mn の酸化物、複合酸化物中の酸素も含有するが、焼鈍前酸化実験で得られる Fe の酸化物量に比較してこれら値は相対的に小さいとして、分析で得られたすべての酸素量を鉄酸化物量とした。

また、X 線回折による鉄酸化物種の同定および各鉄酸化物の回折強度比の調査を、回転振動試料台を用いた X 線回折法(Cu 管球、管電圧 50 kV、管電流 250 mA)にて行った。 Fe_2O_3 : (104)面、 Fe_3O_4 : (511)面、 FeO : (200)面の回折強度を測定し、回折強度比を求めた。

酸化皮膜/鋼板界面の断面を詳細に調査するために、STEM による暗視野観察、EDX による線分析および面分析を行った。さらに、TEM による明視野観察、EDX による点分析および電子線回折を行った。断面試料作製は、FIB 加工によった。

3. 結 果

3.1 Si 含有鋼板の焼鈍前酸化に及ぼす硫酸アンモニウム処理の影響

Fig. 2 に、1.4 mass%Si 含有鋼板に濃度の異なる硫酸アンモニウム水溶液を塗布し乾燥させた試料の EPMA による硫黄の面分析結果を示す。分析した試料表面には、図中に示す硫黄が存在した。硫黄量 $31\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 以下の試料では、鋼板表面の硫黄は島状に分布していた。一方、硫黄量 $59\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ の試料では、硫黄はほぼ均一に分布していることが確認された。

1.4 mass%Si 含有鋼板に硫酸アンモニウム水溶液、希硫酸をそれぞれ塗布し、雰囲気中の酸素分圧 100 Pa、酸化温度

Fig. 1 Layout of the galvanizing simulator.

Table 1 Chemical compositions of steels.

	(mass%)				
	C	Si	Mn	P	S
Si less	0.070	0.05	1.98	0.010	0.0018
0.5 mass%Si	0.082	0.52	1.40	0.013	0.0025
1.0 mass%Si	0.074	1.01	2.15	0.013	0.0016
1.4 mass%Si	0.133	1.41	1.89	0.018	0.0016

Fig. 2 EPMA elemental mapping images of S for the surface of 1.4 mass% Si steel treated with ammonium sulfate. The steel was coated with ammonium sulfate solution followed by drying before oxidation.

Fig. 3 Effect of mass of sulfur on the oxidation of 1.4 mass% Si steel.

923 K で焼鈍前酸化処理を行った場合の鋼板の鉄酸化物量を求め、鋼板上に塗布した硫黄量との関係を Fig. 3 に示す。硫黄量約 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ まで焼鈍前酸化は促進され、その後鉄酸化物量は一定となった。これは、未処理材の 2 倍近い量であった。

焼鈍前酸化促進に有効であった上記薬剤のうち、希硫酸は pH が 1 以下と低く、塗布後乾燥するまでの時間が長くなると鋼板の腐食が起こるため、CGL 内処理の方法としては適していない。実用的な取り扱いを考えた場合、硫酸アンモニウム水溶液塗布による処理が CGL 内処理として好適と考えられる。したがって、本研究では焼鈍前酸化促進のための前処理として硫酸アンモニウム水溶液塗布による検討結果について述べる。

Fig. 4 は、雰囲気中の酸素分圧 100 Pa 時に酸化温度を 723

Fig. 4 Effect of Si content in steel on mass of oxygen in iron oxides. The steel treated with and without ammonium sulfate was oxidized for 1 s at 723, 823 and 923 K in a atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa.

Fig. 5 Effect of oxidation temperature on mass of oxygen in iron oxides. 1.4 mass% Si steels treated with and without ammonium sulfate were oxidized for 1 s in atmospheres with oxygen partial pressures of 25, 50 and 100 Pa.

～923 K の範囲で変化させた場合の鉄酸化物量と鋼中 Si 含有率との関係およびそれに及ぼす硫黄量 $90 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の硫酸アンモニウム処理の影響を示す。硫酸アンモニウム処理を施さない場合、各酸化温度における鉄酸化物量は鋼中 Si 含有率の増加に伴い低減したが、硫酸アンモニウム処理を施した場合には焼鈍前酸化が促進され、鉄酸化物量は Si 無添加鋼板の水準に保たれていた。また、Si 無添加鋼板に硫酸アンモニウム処理を施しても焼鈍前酸化は促進されなかった。

以下、1.4 mass% Si 材の結果について述べる。Fig. 5 は、鉄酸化物量と雰囲気中の酸素分圧と酸化温度との関係およびそれに及ぼす硫黄量 $90 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の硫酸アンモニウム処理の影響を示す。硫酸アンモニウム処理を施さない場合、酸素分圧が 100 Pa より低い場合は、酸化温度の上昇に伴う鉄酸化物量の増大は小さかった。酸素分圧 100 Pa の場合は、酸化温度が 1073 K 以上で焼鈍前酸化の増加は顕著となった。一方、硫酸アンモニウム処理を施した時、酸素分圧が 100 Pa

の場合に焼鈍前酸化促進効果が全温度域にわたって見られた。しかし、酸素分圧が 50 Pa 以下になると、硫酸アンモニウム処理の効果は小さくなり、酸素分圧が低い 25 Pa の場合、全温度域で促進効果はほとんど見られなくなった。なお、一般に CGL の NOF では、空燃比の調整で鋼板の焼鈍前酸化の酸化量が制御でき²⁷⁾、NOF シミュレーターでは空燃比調整で酸素濃度 0~数 vol% の範囲での酸素制御が報告されている^{2,29)}。よって、本技術は空燃比調整による雰囲気中の酸素分圧制御により、焼鈍前酸化促進に対する顕著な効果を得ることができる。

Fig. 6 は、硫酸アンモニウム処理を施した鋼板を酸化温度 923 K、雰囲気酸素分圧 100 Pa で焼鈍前酸化した前後での鋼板の硫黄量を示す。焼鈍前酸化後の硫黄量は 88% 残存していた。

3.2 焼鈍前酸化が促進した Si 含有鋼板の酸化皮膜

Fig. 7 に、酸化温度 823 K および 923 K、酸素分圧 100

Fig. 6 Change in mass of sulfur on steel before and after oxidation prior to annealing.

Pa で焼鈍前酸化した試料の酸化皮膜における各酸化物の X 線回折強度比を示す。硫酸アンモニウム処理なしの場合、酸化皮膜は Fe_2O_3 および Fe_3O_4 から構成されていた。一方、硫黄量 $90 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の硫酸アンモニウム処理を施した場合、823 K の場合はすべて Fe_3O_4 、923 K の場合は主に Fe_3O_4 から構成されており残部は FeO であった。

Fig. 8 に、鋼板を酸化温度 923 K、酸素分圧 100 Pa で焼鈍前酸化した鉄酸化物層の断面 STEM/EDX 面分析結果を示す。酸化皮膜と鋼板との界面に、Si および Mn の連続的な濃化が見られた。

Fig. 9 は、硫黄量 $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の硫酸アンモニウム処理を施した鋼板を Fig. 8 の試料と同条件で焼鈍前酸化した場合の酸化皮膜/鋼板界面の STEM/EDX 面分析結果を示す。酸化皮膜と鋼板との界面には Si の濃化が見られた。なお Si に関しては、Fig. 8 とフルスケールが異なる。また、酸化皮膜中の酸化皮膜/鋼板界面側に、硫黄の濃化が見られた。硫黄

Fig. 7 Phase constitution of iron oxides formed on 1.4 mass% Si steel treated with and without ammonium sulfate, oxidized for 1 s in an atmosphere with the oxygen partial pressure of 100 Pa.

Fig. 8 EDX elemental mapping images of STEM for Si, O and Mn of the iron oxide on 1.4 mass% Si steel without ammonium sulfate, oxidized for 1 s at 923 K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa.

Fig. 9 EDX elemental mapping images of STEM for Si, Mn, S and O of the iron oxide on 1.4 mass% Si steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S, oxidized for 1 s at 923 K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa.

Fig. 10 EDX elemental line profiles of STEM for O, Si, S, Mn and Fe across the interface between iron oxide and 1.4 mass% Si steel treated without and with ammonium sulfate, oxidized for 1 s at 923 K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa.

の濃化は、界面方向に不連続であった。

Fig. 10 に、Fig. 8, 9 の試料の STEM/EDX 線分析による深さ方向元素分布を示す。未処理材の酸化皮膜/鋼板界面には、Si および Mn の濃化が見られた。Mn は、Si よりやや酸化皮膜側に濃化していた。Si および Mn の濃化は、Fe および Mn を含有する珪酸塩³³⁾と推定された。一方、硫酸アンモニウム処理材には、酸化皮膜中の酸化皮膜/鋼板界面側に硫黄の濃化が見られた。また、界面には Si および Mn の濃化が認められた。Si に関しては、硫酸アンモニウム処理材のほうが、未処理材より濃化していた。一方、Mn の濃化は未処理材で見られるほど顕著ではなかった。また、Si の濃化位置は、硫黄の濃化位置より鋼板側であった。

Fig. 11 は Fig. 9 に示した硫酸アンモニウム処理を施した試料の TEM による明視野像である。鋼板上には約 200 nm

の厚みの皮膜が生成しており、図中の矢印部の電子線回折結果からこの部分は Fe_3O_4 であることがわかった。また、界面より外側の酸化皮膜中には、直径約 10～数 10 nm の粒状の暗いコントラストの部分が観察された。この部分の EDX 点分析の結果を同図に示す。EDX 点分析では硫黄と Fe が検出され、これは FeS と考えられた。

4. 考 察

$62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上の硫黄量になる硫酸アンモニウム処理を施した 1.4 mass% Si 含有鋼の焼鈍前酸化促進機構に関して、雰囲気酸素分圧 100 Pa、酸化温度 923 K の場合を中心に Fig. 12 に示す模式図、Fig. 13 に示す 923 K の Fe-S-O 系の相安定図^{34,35)} および Table 2 に示す各酸化物および複

Fig. 11 (a) Bright field image of TEM at the interface between iron oxide and 1.4 mass% Si steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S, oxidized for 1 s at 923 K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa. (b) Selected area diffraction pattern of the portion indicated by a black arrow. (c) EDX spectrum at the dark contrast portion indicated by a white arrow.

Fig. 12 Schematic illustration showing the mechanism for oxidation prior to annealing, accelerated by ammonium sulfate.

合酸化物の 923 K の平衡解離圧³⁴⁻³⁶⁾を基に考察する．なお計算にあたっては，鋼中の Si の活量 a_{Si} は，Si の活量係数を $f_{\text{Si}}^{\text{FeSi}}$ として次式³⁶⁾で，また Mn の活量 a_{Mn} は Raoult 則に従うもの³⁶⁾として $a_{\text{Mn}} = 0.019$ とした．

$$\log a_{\text{Si}} = \log(\text{Si}(\text{mass}\%)) + \log f_{\text{Si}}^{\text{FeSi}} \quad (2)$$

$$\log f_{\text{Si}}^{\text{FeSi}} = -4540/T - 0.549 \quad (3)$$

硫酸アンモニウム処理を施さない場合，酸化皮膜の Fe_2O_3 の X 線回折強度比が高いという結果は，鋼板からの Fe イオンの供給が抑制されていることを示す²⁹⁾．この原因として

は，酸化皮膜/鋼板界面に連続的に認められた Fe および Mn を含有する珪酸塩による Fe イオンの外方拡散抑制効果が考えられる²⁹⁾．この珪酸塩は，まず鋼板の酸化初期に雰囲気酸素分圧 100 Pa の状態で Fe, Si および Mn が酸化し，生成した SiO_2 および MnO が成長の速い Fe の酸化物に覆われ³⁷⁾ (Step 1)，鉄酸化物/鋼板界面で複合化する (Step 2, 3) ことで生成されるものと推定される．この珪酸塩の Fe イオン供給の抑制により，Si 含有鋼の焼鈍前酸化が遅延する²⁹⁾．

一方，硫酸アンモニウム処理材の酸化皮膜表面に Fe_2O_3

Fig. 13 Potential phase diagram of Fe-S-O system at 923 K.^{34,35)}

Table 2 Oxygen partial pressures of binary (or ternary) phase equilibrium at 923 K.³⁴⁻³⁶⁾

Oxides	Log(P_{O_2} /Pa)
Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ O ₃	-8.5
FeO-Fe ₃ O ₄	-17.2
Fe-FeO	-17.9
Fe-SiO ₂ -Fe ₂ SiO ₄	-19.5
Mn-MnO	-27.5
Mn-SiO ₂ -Mn ₂ SiO ₄	-29.2
Mn-SiO ₂ -MnSiO ₃	-30.4
Si-SiO ₂	-31.7

が存在せず主に Fe₃O₄ から構成されているという結果は、鋼板からの Fe イオンの供給が十分に雰囲気からの酸素供給律速になっていることを示唆する。この十分な Fe イオン供給は、界面に観察された FeS を通じての Fe イオンの拡散により発現する。FeS 中の Fe の拡散係数 D は 923 K で $\log(D/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}) = -12.3 \sim -11.4$ と、FeO 中の $\log(D/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}) = -11.9$ と同等に高く³⁸⁾、FeS 形成による Fe イオン拡散経路の確保が焼鈍前酸化を促進する。

次に、FeS の生成機構について考察する。大気中での硫酸アンモニウムの熱分解に関する研究³⁹⁾では、硫酸アンモニウムは 633 K 以上で、また硫酸アンモニウムが Fe₂O₃ と共存する場合には 583 K 以上で SO₂ を放出することが報告されている。FeS の生成については、焼鈍前酸化における加熱過程で SO₂ が放出され、Fe が以下の反応により酸化および硫化するという機構^{40,41)}が考えられる(Step 1)。また、硫黄の収率 88% については、12% が SO₂ として雰囲気中に放出されたものと推定される。

Fig. 13 中に、SO₂ の解離を示す式(5)から $P_{\text{SO}_2} = 10, 10^3, 10^5$ Pa 時に $P_{\text{O}_2} = 2P_{\text{S}_2}$ と仮定して計算した平衡酸素分圧および平衡硫黄分圧を示す⁴⁰⁾。

鋼板上の P_{SO_2} の正確な値は不明であるが、上記 P_{SO_2} の範囲で安定な相は鉄酸化物である。したがって、まず Fe が酸化することにより鋼板近傍の酸素分圧が低下する^{40,41)}。次に、SO₂ が式(5)の反応により解離することで鋼板近傍での硫黄

分圧が上昇して FeS が生成する⁴¹⁾。また、鋼板温度が 833 K 以上になると、生成した Fe₃O₄ と鋼板との界面には、FeO が生成する。

SO₂ 発生時の鋼板近傍の酸素分圧は雰囲気中の酸素分圧より低いため、同じ板温度で比較した時、Si および Mn の酸化量は硫酸アンモニウム未処理材より少なく、SO₂ 発生の段階で生成するシリケートの量は相対的に少ないものと考察される。Fe が酸化する時には Si および Mn も酸化しうが、酸化したとしてもシリケートの連続層を作るほどではなく局部的であると推定される。以上は、焼鈍前酸化材の Si の濃化位置が硫黄の濃化位置より鋼板側であり、かつ Mn はほとんど濃化していないという結果からも裏付けられる。

式(4)の反応後、FeO が生成するまでは主に FeS を通じて Fe イオンは外方拡散し焼鈍前酸化が進行する(Step 2)。

最後に、Si の挙動について考察する。923 K での FeO/鋼板界面の酸素ポテンシャルは、Fig. 13 中の A、 $\log(P_{\text{O}_2}/\text{Pa}) = -17.9$ であり、Table 2 に示した SiO₂ の平衡解離圧より高い。したがって、鋼中の Si は界面に拡散し SiO₂ を生成する。さらに、すでに界面に存在している FeO と次式により反応し、Fe₂SiO₄ を生成する⁴²⁾と思われる(Step 3)。

なお、Si の濃化位置が硫黄の濃化位置より鋼板側であるという結果から、Si の拡散、酸化および式(6)による反応は、主に SO₂ による Fe の酸化および硫化、さらには FeS を通じての鉄イオン拡散後に起こるものと考えられる。

以上より、硫酸アンモニウム処理による酸化促進機構は、FeS 形成による Fe イオン拡散経路の確保および鉄酸化物/鋼板界面でのシリケート生成の遅延により発現すると考察される。

上述のように、硫酸アンモニウム処理は Si 含有鋼板の焼鈍前酸化促進には有効な方法である。本技術の促進機構が鋼板からの Fe イオン供給を促進することによるため、鉄酸化物生成時に雰囲気からの酸素の供給が不足する場合にはその効果は十分発現せず、酸素分圧 100 Pa 時に Si 無添加材と同量の鉄酸化物が得られるようになる。

5. 結 論

Si を 1.4 mass% まで含有する鋼に対して、酸化還元型の溶融亜鉛めっきプロセスにおけるめっき性の改善を目的として、硫酸系溶液塗布による焼鈍前酸化促進効果の定量的な把握と促進機構についての考察を行った。

(1) 硫酸アンモニウム水溶液および希硫酸塗布により酸素分圧 100 Pa 時に Si 含有鋼の焼鈍前酸化促進効果が認められた。硫酸アンモニウムおよび希硫酸処理は、Si 無添加鋼板の水準まで焼鈍前酸化を促進した。

(2) Si1.4 mass% 鋼の焼鈍前酸化材の酸化皮膜/鋼板界面には、Fe イオンの外方拡散を阻害する Fe および Mn 含有の珪酸塩が連続的に生成した。

(3) 硫酸アンモニウム処理を施した焼鈍前酸化材の酸化皮膜/鋼板界面の酸化皮膜側には粒状の FeS が存在した。FeS は硫酸アンモニウムから発生する SO₂ と鋼板との反応によ

り生成すると考察される。この反応後、FeSを通じてFeイオンが外方拡散することにより焼鈍前酸化が進行する。

(4) 硫酸アンモニウム処理によるSi含有鋼の焼鈍前酸化促進は、FeS中のFeイオン外方拡散経路の確保およびシリケート生成の遅延により発現すると考えられる。

文 献

- 1) Y. Hirose, H. Togawa and J. Sumiya: *Tetsu-to-Hagane* **68** (1982) 665-672.
- 2) Y. Hirose, H. Togawa and J. Sumiya: *Tetsu-to-Hagane* **68** (1982) 2551-2560.
- 3) A. Nishimoto, J. Inagaki and K. Nakaoka: *Tetsu-to-Hagane* **68** (1982) 1404-1410.
- 4) N. Fujibayashi, Y. Tobiyama and K. Kyono: *CAMP-ISIJ* **10** (1997) 609.
- 5) Y. Tsuchiya, S. Hashimoto, Y. Ishibashi, J. Inagaki and Y. Fukuda: *Tetsu-to-Hagane* **86** (2000) 396-401.
- 6) I. Hertveldt, S. Claessens and B. C. De Cooman: *Mater. Sci. Technol.* **17** (2001) 1508-1515.
- 7) I. Hashimoto, K. Saito, M. Nomura, T. Yamamoto and H. Takeda: *Tetsu-to-Hagane* **89** (2003) 31-37.
- 8) E. De Bruycker, B. C. De Cooman and M. De Meyer: *Steel Res. Int.* **75** (2004) 147-152.
- 9) Y. Suzuki and K. Kyono: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **55** (2004) 48-55.
- 10) Y. Suzuki, Y. Fushiwaki, Y. Tobiyama and C. Kato: *CAMP-ISIJ* **18** (2005) 1501.
- 11) Y. Takada, M. Suehiro, M. Sugiyama and T. Senuma: *Tetsu-to-Hagane* **92** (2006) 21-29.
- 12) X. S. Li, S.-I. Baek, C.-S. Oh, S.-J. Kim and Y.-W. Kim: *Scr. Mater.* **57** (2007) 113-116.
- 13) Y. Suzuki, Y. Sugimoto and S. Fujita: *Tetsu-to-Hagane* **93** (2007) 489-497.
- 14) E. M. Bellhouse and J. R. McDermid: *Metall. Trans. A* **41** (2010) 1539-1553.
- 15) Y. Kim, M. Shin, C. Tang and J. Lee: *Metall. Trans. B* **41** (2010) 872-875.
- 16) F. Li, H. Liu, W. Shi and L. Li: *J. Coat. Technol. Res.* **8** (2011) 639-647.
- 17) E. M. Bellhouse and J. R. McDermid: *Metall. Trans. A* **43** (2012) 2426-2441.
- 18) M. Himeno, T. Yoshiwara, S. Shijima and M. Goto: *Tetsu-to-Hagane* **67** (1981) S1000.
- 19) M. Hori, T. Usuki and T. Nakamori: *CAMP-ISIJ* **7** (1994) 602.
- 20) T. Ooi, A. Takase, M. Oomura and S. Shimada: *CAMP-ISIJ* **7** (1994) 603.
- 21) T. Ooi, A. Takase, M. Oomura and S. Shimada: *CAMP-ISIJ* **7** (1994) 1513.
- 22) S. Umino, Y. Tobiyama, C. Kato and K. Mochizuki: *CAMP-ISIJ* **7** (1994) 1512.
- 23) Y. Tobiyama, S. Fujita and T. Maruyama: *ISIJ International* **52** (2012) 115-120.
- 24) M. Hori and T. Nakamori: *CAMP-ISIJ* **9** (1996) 512.
- 25) M. Hori, T. Toki and T. Nakamori: *CAMP-ISIJ* **10** (1997) 607.
- 26) M. Isobe, K. Kyono and N. Totsuka: *CAMP-ISIJ* **8** (1995) 649.
- 27) K. Yamato: 138th Nishiyama-kinen-koza, (ISIJ, Tokyo, 1991) pp. 1-37.
- 28) J. L. Arnold, F. C. Dunbar and C. Flinchum: *Metall. Trans. B* **8** (1977) 399-407.
- 29) A. Komatsu, A. Andoh and T. Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.* **77** (1998) 1-8.
- 30) Y. Ikeda, M. Izumiyama, M. Okada, K. Arai, Y. Harada and T. Yamazaki: *Kinzokuzairyo no kouonsanka to kouonfususoku*, (Maruzen, Tokyo, 1982) pp. 15-16.
- 31) Y. Ikeda, M. Izumiyama, M. Okada, K. Arai, Y. Harada and T. Yamazaki: *Kinzokuzairyo no kouonsanka to kouonfususoku*, (Maruzen, Tokyo, 1982) pp. 103-109.
- 32) Y. Fushiwaki, Y. Suzuki, M. Tada, Y. Tobiyama, N. Makiishi and Y. Sugimoto: *CAMP-ISIJ* **22** (2009) 1407.
- 33) N. Morito and T. Ichida: *Corros. Sci.* **17** (1977) 961-970.
- 34) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, (Academic Press, New York, 1980) pp. 5-24.
- 35) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, (Pergamon Press, 1965) pp. 421-429.
- 36) Y. Ikeda, M. Izumiyama, M. Okada, K. Arai, Y. Harada and T. Yamazaki: *Kinzokuzairyo no kouonsanka to kouonfususoku*, (Maruzen, Tokyo, 1982) pp. 139-141.
- 37) Y. Ikeda, M. Izumiyama, M. Okada, K. Arai, Y. Harada and T. Yamazaki: *Kinzokuzairyo no kouonsanka to kouonfususoku*, (Maruzen, Tokyo, 1982) pp. 63-68.
- 38) Y. Ikeda, M. Izumiyama, M. Okada, K. Arai, Y. Harada and T. Yamazaki: *Kinzokuzairyo no kouonsanka to kouonfususoku*, (Maruzen, Tokyo, 1982) pp. 85-89.
- 39) H. Nakamura, Y. Hara and H. Osada: *Nippon Kagaku Kaishi* **12** (1980) 706-710.
- 40) K. Kurokawa, T. Narita and K. Nishida: *Corros. Eng.* **30** (1981) 396-403.
- 41) Y. Ikeda, M. Izumiyama, M. Okada, K. Arai, Y. Harada and T. Yamazaki: *Kinzokuzairyo no kouonsanka to kouonfususoku*, (Maruzen, Tokyo, 1982) pp. 158-169.
- 42) K. Kusabiraki, T. Sugihara and T. Ooka: *Tetsu-to-Hagane* **77** (1991) 123-130.