溶融亜鉛めっき工程における焼鈍前酸化促進処理によるシリコン含有鋼板のめっき性改善

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. 79, No. 5 (2015), pp. 249–256

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Improvement of Galvanizability of Si-Bearing Steel by Accelerated Oxidation Prior to Annealing in Galvanizing

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, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152–8552

The effect of accelerated oxidation prior to annealing on the galvanizability of 1.4 mass%Si-bearing steel was investigated. Oxidation process accelerated by ammonium sulfate improved the galvanizability of the steel under the oxidation condition where the steel without ammonium sulfate showed poor galvanizability: iron oxides containing more than $0.42 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ oxygen were found to improve the galvanizability. Iron oxides produced during accelerated oxidation prior to annealing improved the galvanizability because a continuous pure reduced iron layer formed on the surface of the steel was free of the surface segregation of silicon and manganese during annealing. This is because silicon and manganese were internally oxidized beneath the reduced iron layer as silica and complex oxides of silicon and manganese by oxygen in iron oxides. It is proposed that the amount of iron oxides required for the improvement of galvanizability is that of iron oxides which can supply that of oxygen required for capturing silicon and manganese as the internal oxides during annealing. [doi:10.2320/jinstmet.J2014031]

(Received June 24, 2014; Accepted January 13, 2015; Published May 1, 2015)

Keywords: silicon, manganese, steel, oxidation, galvanizability, iron oxide, sulfur, ammonium sulfate, iron sulfide, manganese sulfide, surface segregation, internal oxidation

1. 緒 言

Si や Mn などの易酸化元素を含有する高強度鋼板素材の合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) を溶融亜鉛めっきライン (CGL) で製造する場合には、めっき性劣化や合金化遅延といった課題¹⁻¹⁷⁾を解決する必要がある。焼鈍の還元炉の前に NOF (Non-Oxidizing Furnace) を有する酸化還元型 CGL では、還元炉での焼鈍の前に NOF で鋼板を酸化させること (焼鈍前酸化) で上記課題を解決できることが報告されている^{1,2,18,19)}。本技術では還元鉄中に成分元素が表面まで拡散しないように焼鈍条件を制御することが重要である^{2,19)}と報告されており、また改善の機構として還元鉄中に成分元素の酸化物が分散すること^{2,18)}が挙げられている。

しかしながら、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、Si 含有鋼板は軟鋼に比較して酸化速度

が遅く²⁰⁾、良好なめっき性の確保が困難であること¹⁹⁾が問題となっている。

この問題を解決するために、著者らは酸化還元型 CGL における NOF での焼鈍前酸化促進による Si 含有鋼を素材とした GA 製造技術の開発を行っている。前報²¹⁾では、素材に前処理を施すことによる NOF での焼鈍前酸化促進を検討し、硫酸アンモニウム処理の効果を定量的に把握した。さらに、硫酸アンモニウム処理の有無による鋼板の酸化挙動の差からその促進機構を解明した。

本報では、1.4 mass%Si 含有鋼に対して良好なめっき性が確保できない焼鈍前酸化条件において、硫酸アンモニウム処理による焼鈍前酸化促進がめっき性をどれほど改善するかを把握し、さらにその機構を解明することを目的とする。とくに、CGL プロセス中のめっき時における溶融亜鉛との反応挙動¹⁰⁾、さらにめっき性に大きな影響を及ぼすと報告されている焼鈍時の成分元素の表面濃化挙動^{9,10,12,14,15,17)}に着目した機構解明を目的とする。

2. 実 験 方 法

実験には、Table 1 に組成を示す冷延鋼板の未焼鈍材を用

*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)

Table 1 Chemical compositions of steel.

(mass%)				
C	Si	Mn	P	S
0.133	1.41	1.89	0.018	0.0016

Fig. 1 Temperature patterns for (a) oxidation prior to annealing and (b) annealing & galvanizing.

いた. 硫酸アンモニウム処理は, ロールコーターで硫酸アンモニウム水溶液を片面に塗布し, 引き続き 393 K で 120 s 乾燥させた. 硫黄量 $62\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ および $90\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 付着させたものを以下の実験に供した.

Fig. 1 に, 焼鈍前酸化実験, 焼鈍実験およびめっき実験の熱履歴を示す. これら実験は, 前報²¹⁾で述べた溶融めっき装置を用いて行った.

焼鈍前酸化実験は, 露点 293 K, O_2 分圧 100 Pa の $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合ガス中, 酸化温度 723~1023 K, 酸化時間 1 s で行った.

硫酸アンモニウム処理で得られた試料の硫黄量, さらに焼鈍前酸化実験で得られた鉄酸化皮膜中の酸素量は前報²¹⁾で示した方法で分析した. 本報でも鉄酸化物中の酸素質量を酸化量と定義した.

未処理材および硫酸アンモニウム処理材に対して焼鈍前酸化実験を行い, 以下の焼鈍実験およびめっき実験に供した. なお, 比較材として硫酸アンモニウム未処理材に対して焼鈍前酸化を行わず直接焼鈍実験およびめっき実験に供した材料も作製した.

めっき実験は, 以下の条件で行った. 5 vol% $\text{H}_2\text{-N}_2$ のガスを 238 K に露点調整した後, めっき装置に $25\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で導入した. この雰囲気中, 試料を昇温速度 $12\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ で 873 K まで昇温した後, さらに昇温速度 $2\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ で 1103 K まで昇温し, この温度で 20 s 間保持した. その後, 雰囲気ガスを $40\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ で吹き付けることによりめっき浴温と同温度まで冷却し, めっきした. めっきは, 浴温 733 K, 浴中 Al 濃度 0.14 mass%, めっき時間 1 s の条件で行い, N_2 ガスによりめっき付着量を約 $50\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ に調整した. めっき後, N_2 ガスを $200\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 吹き付けることにより室温まで冷却した. めっき実験後, めっき材を目視観察し, 不めっきの有無を判定することでめっき性を評価した. 本報では, めっき性を不めっき発生の有無で定義した. なお, 焼鈍実験は焼鈍後 733 K までめっき時と同様の方法で冷却し, その後 N_2 ガスを $200\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 吹き付けることにより行った.

Table 2 List of annealed steels.

(○: Operated)			
Treatment	Pre-treatment with ammonium sulfate	Oxidation prior to annealing	Annealing
Without oxidation	—	—	○
Oxidation prior to annealing	—	○	○
Ammonium sulfate	○	○	○

Table 2 の焼鈍材リストに, 定義した試料名と行われた実験との関係を示す.

硫酸アンモニウム処理を行った焼鈍前酸化材およびそれを焼鈍した材料は, 5% ナイタールでエッチングし SEM による断面組織観察を行った.

焼鈍材には, SEM による表面観察を行った. また, 焼鈍材の深さ方向の元素分布調査は GDS を用いた. 測定は, 電流 20 mA, Ar ガス流量 $8.3\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ の条件で行った. この条件下でのスパッタ速度は, 鉄換算で約 $0.01\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ であった. さらに, 焼鈍材には FT-IR 分析も行った. 高感度反射法による測定を入射角度 70° , 偏光 0° , 積算回数 10 回の条件で行った.

また, 酸化材および焼鈍材の表面近傍の断面を詳細に調査するために, STEM による暗視野観察, EDX による面分析を行った. さらに, 焼鈍材については TEM による明視野観察, EDX による点分析を行った. 試料は, FIB 加工により作製した.

めっき材に対しては, 極低加速電圧 SEM (Ultra Low accelerating Voltage Scanning Electron Microscope: ULV-SEM) の BSE 像による観察と EDX によるめっき層/鋼板界面の線分析を行った. 試料は, FIB 加工により作製し, 観察および分析は加速電圧 5 kV で行った.

3. 結 果

3.1 めっき性および各元素の表面濃化挙動に及ぼす焼鈍前酸化促進処理の影響

Fig. 2 に, 雰囲気中の酸素分圧 100 Pa 時に酸化温度を 723~1023 K の範囲で変化させた場合の焼鈍前酸化時の酸化量とめっき性, およびそれらに及ぼす硫黄量 $62\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ および $90\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 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, 良好なめっき性を確保するには酸化温度を 1023 K とする必要がある. 一方, 硫酸アンモニウム処理を施した場合は, 823 K 以上の酸化温度で良好なめっき性を示した. すなわち, 酸化温度 823 K および 923 K では, 硫酸アンモニウム処理によりめっき性が改善された. また, 酸化量とめっき性との関係を見ると, 酸化量 $0.42\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上で良好なめっき性が示されることがわかった.

Fig. 3 に, 硫黄量 $62\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ の硫酸アンモニウム処理材に 923 K で焼鈍前酸化を施した材料およびその焼鈍材の鋼板断面組織写真を示す. 焼鈍前酸化材は冷間圧延したままの組織が観察された. 一方, 焼鈍後は鋼板の再結晶が終了した組織が観察された. 焼鈍によるこの組織変化は, 硫酸アンモ

Fig. 2 Effect of oxidation temperature on mass of oxygen in iron oxides. The steel with and without ammonium sulfate was oxidized and annealed, followed by galvanizing for 1 s at 733 K in a bath containing 0.14 mass% aluminum. Solid marks show bare spot and open marks show no bare spot.

Fig. 3 Cross-sectional SEM micrographs of the oxidized and annealed steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S: (a) the steel oxidized at 923 K for 1 s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa prior to annealing, and (b) the steel annealed at 1103 K for 20 s in an atmosphere of 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$ with dew point of 238 K after the above oxidation.

ニウム処理を施さない鋼板でも同様に観察された。

Fig. 4 に、未酸化材、焼鈍前酸化材(酸化量 $0.23 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)および硫黄量 $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の硫酸アンモニウム処理材を焼鈍前酸化した材料(酸化量 $0.46 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)をそれぞれ焼鈍し、表面を SEM で観察した結果を示す。焼鈍前酸化処理は、酸化温度 923 K で行った。焼鈍前酸化材および硫酸アンモニウム処理材の焼鈍材の表面には凹凸が観察された。さらに、硫酸アンモニウム処理材の焼鈍材には、直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の小孔が見られた。

Fig. 5 に、同試料を GDS で分析した結果を示す。なお、自然酸化または吸着由来と推定される表層の酸素がほぼなくなったと判断される箇所を試料の表面と定義し、図中に点線で示す。未酸化材および焼鈍前酸化材の表面には Si および Mn が濃化していた。一方、硫酸アンモニウム処理材では、Si および Mn は表面濃化しておらず、鉄換算でのスパッタ速度で見た表面からの深さ約 100 nm 近傍に濃化していることがわかった。表面からこの濃化位置までに、Fe が存在し、かつ酸素は存在しておらず、また Si または Mn も認められなかった。したがって、この層は焼鈍前の鉄酸化物が焼鈍雰囲気中の水素によって還元された還元鉄層と考えられる。

Fig. 4 SEM micrographs of the annealed steel surface: (a) the steel without oxidation prior to annealing, (b) the steel oxidized prior to annealing; mass of oxygen in iron oxides of $0.23 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, and (c) the steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S oxidized prior to annealing; mass of oxygen in iron oxides of $0.46 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. (b) and (c) were oxidized at 923 K for 1 s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa, followed by annealing. (a)~(c) were annealed at 1103 K for 20 s in an atmosphere of 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$ with dew point of 238 K.

Fig. 6 に、同試料の FT-IR 測定結果を示す。未酸化材および焼鈍前酸化材には、 SiO_2 および Mn_2SiO_4 に帰属するピーク²²⁾が確認された。一方、硫酸アンモニウム処理材には、このようなピークは認められなかった。

3.2 硫酸アンモニウム処理後焼鈍前酸化した焼鈍材およびめっき材の調査結果

Fig. 7 に、硫黄量 $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の硫酸アンモニウム処理を施し酸化温度 923 K の条件で焼鈍前酸化処理した材料(酸化量 $0.46 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)に対して、断面 STEM 暗視野像観察および EDX による面分析を行った結果を示す²¹⁾。また、Fig. 8 に同試料の焼鈍材を同様の方法で観察および分析した結果を示す。Fig. 8 に示すように、焼鈍前の厚さ約 200 nm の鉄酸皮膜は、焼鈍後に厚さ約 100 nm の還元鉄層へと変化した。また、この還元鉄層中からは Si, Mn および酸素は検出されなかった。一方、還元鉄層と鋼板の間および界面から約数百 nm の範囲の粒内および粒界には、Si, Mn および酸素の濃化が見られた。粒内および粒界における Si, Mn および酸素の濃化は、Fig. 7 に示すように焼鈍前には認められておらず、焼鈍中に生じたものであることがわかった。また両者の比較から、焼鈍材の Si および Mn の酸化物、複合酸化物の量は、焼鈍前酸化材のそれより増加していた。また、還元鉄層から 500 nm 以上離れた鋼の粒界には、MnS と推定される 100 nm 以上の直径を有する粒状の Mn および S の濃化物が見られた。

Fig. 9 に、Fig. 8 と同試料の還元鉄下を TEM で明視野観察し EDX で点分析した結果を示す。(b)からは、Fe のみが検出され、Si, Mn および O は検出されなかった。還元鉄直下(c)および界面近傍の結晶粒界(d)には、Si, Mn および酸

Fig. 5 GDS depth profiles of the annealed steel: (a) the steel without oxidation prior to annealing, (b) the steel oxidized prior to annealing; mass of oxygen in iron oxides of $0.23 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, and (c) the steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S oxidized prior to annealing; mass of oxygen in iron oxides of $0.46 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. (b) and (c) were oxidized at 923 K for 1 s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa, followed by annealing. (a)~(c) were annealed at 1103 K for 20 s in an atmosphere of 5% H_2 - N_2 with dew point of 238 K.

Fig. 6 FT-IR spectra of the annealed steel: (a) the steel without oxidation prior to annealing, (b) the steel oxidized prior to annealing; mass of oxygen in iron oxides of $0.23 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, and (c) the steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S oxidized prior to annealing; mass of oxygen in iron oxides of $0.46 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. (b) and (c) were oxidized at 923 K for 1 s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa, followed by annealing. (a)~(c) were annealed at 1103 K for 20 s in an atmosphere of 5% H_2 - N_2 with dew point of 238 K.

素が検出され、これらは Si-Mn 複合酸化物と推定される。さらに、界面から数百 nm 離れた粒界(e)には Si および酸素のみが検出され、これは SiO_2 と考えられる。

Fig. 10 にめっき/鋼板界面の断面について、極低加速電圧 SEM で BSE 像を観察し EDX により線分析した結果を示す。めっきは、硫黄量 $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ の硫酸アンモニウム処理材に対して Fig. 8, 9 と同条件で焼鈍前酸化し焼鈍した材料に対して行った。BSE 像には、めっき/鋼板界面近傍に図中矢印で示す暗いコントラストの薄い層が観察された。界面の線分析結果では、暗いコントラストの部分の Si および酸素の強度が高く、焼鈍材に観察された還元鉄直下の Si-Mn 複合酸化物がめっき後も残存していることがわかった。また、還元鉄層の残存も確認された。

4. 考 察

硫酸アンモニウム処理を用いた焼鈍前酸化での酸化量確保によるめっき性改善機構について、以下に考察する。

Si または Mn を含有した鋼板のめっき性に関する既往の研究^{9,10,12,14,15,17}によると、焼鈍によって Si と Mn が表面に濃化した鋼板上では熔融亜鉛が点状にはじかれた、いわゆる不めっきが生じることが報告されている。また、不めっき部では通常熔融亜鉛めっき時に初期合金層として観察される Fe-Al 合金、Zn-Fe 合金の生成が見られず、鋼板と熔融亜鉛との反応が抑制されていることが示されている¹⁰。

本調査でも、酸化量が少なく不めっきの発生した材料には

Fig. 7 EDX elemental mapping images of Si, Mn, S and O for the iron oxide on 1.4 mass% Si steel by STEM. The steel was treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S, and oxidized at 923 K for 1 s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa.²¹⁾

Fig. 8 EDX elemental mapping images of Si, Mn, Fe, O and S for the annealed steel with ammonium sulfate by STEM. The steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S was oxidized at 923 K for 1 s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa, followed by annealing at 1103 K for 20 s in an atmosphere of 5% H_2 - N_2 with dew point of 238 K.

FT-IR や GDS で鋼板再表層に SiO_2 および $\text{Mn}_2\text{Si}_4\text{O}$ が存在していることが確認され、これが不めっき発生の要因になっている。したがって、まず鋼板最表層にこれら酸化物のない清浄な還元鉄層を連続的に形成することが良好なめっき性を確保するために必要となる。

めっき時の初期合金化反応に関する既往の研究によると、付着量約 $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ の溶融亜鉛めっき層中の Fe 含有量は、浴中の Al 濃度が 0.13 mass%，めっき時間 1 s の時は約 $0.40 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ²³⁾ と報告されている。めっき性を改善するため

の必要鉄酸化物(酸素含有量 $0.42 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)中の鉄量は鉄酸化物を Fe_3O_4 と仮定した場合 $1.10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ と計算され、上記めっき層中 Fe 量より十分多い。めっき後の断面観察からも、残存した還元鉄層は観察されており、上記試算と整合している。以上より、焼鈍材に観察された還元鉄と鋼板の間の Si や Mn の内部酸化物および界面から鋼板内部に生成していた Si や Mn の内部酸化物は、めっき時の初期合金化反応に影響を及ぼさないとと言える。

次に、Si および Mn の表面濃化抑制機構および還元鉄生

Fig. 9 (a) Bright field image of TEM at the interface between a reduced iron oxide film and the steel treated with ammonium sulfate. (b), (c), (d) and (e) EDX spectra at the portions indicated by arrows in (a). The steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S was oxidized at 923 K for 1 s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100 Pa, followed by annealing at 1103 K for 20 s in an atmosphere of 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$ with dew point of 238 K.

Fig. 10 (a) Cross-sectional BSE image of ULV-SEM and (b) concentration profiles by EDX line analysis for the interface between the steel and a galvanized coating. The steel treated with ammonium sulfate of $62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ as S was oxidized and annealed, followed by galvanizing for 1 s at 733 K in a bath containing 0.14 mass% aluminum. EDX line analysis was performed on the white line indicated in the BSE image.

成機構に関して、酸化物および複合酸化物の焼鈍温度 1103 K での解離酸素圧²⁴⁻²⁶⁾を示す Table 3 および Fig. 11 に示す模式図を使って考察する。なお、計算にあたって鋼中の Si および Mn の活量は、前報²¹⁾によった。

前報²¹⁾で述べたように、硫酸アンモニウム処理材の焼鈍前酸化材の表面は Fe_3O_4 を主体とする鉄酸化物で覆われている。焼鈍温度での雰囲気中の酸素分圧は $\log(P_{\text{O}_2}/\text{Pa}) = -17.0$ となり²⁴⁾、Table 3 に示した鉄酸化物の解離酸素圧より低い。したがって、鉄酸化物は表面から雰囲気中の水素により還元されていく。

Table 3 に示す Si および Mn の酸化物、複合酸化物の解離酸素圧はすべて鉄酸化物の解離酸素圧より低い。したがっ

て、鉄酸化物が表面から還元されていても界面に鉄酸化物が存在している間は、鋼中の Si および Mn は鉄酸化物を酸素の供給源として SiO_2 および Si-Mn 複合酸化物を生成しうる。

鋼板の粒界に観察された内部酸化物は、鉄酸化物より解離酸素圧の低い SiO_2 および Si-Mn 複合酸化物が、再結晶後粒界が形成されると鉄酸化物から供給される酸素の粒界拡散によって粒界で生成したものと考えられる (Step 2)。

また、焼鈍前酸化材の鉄酸化物と鋼板との間に存在していた Fe_2SiO_4 は、鉄酸化物がすべて還元された後、界面の酸素分圧が雰囲気中の $\log(P_{\text{O}_2}/\text{Pa}) = -17.0$ 近傍まで低下すると、Si-Mn 複合酸化物になると思われる (Step 3)。この理由は、Table 3 に示す Fe_2SiO_4 の解離酸素圧は雰囲気中の平衡酸素分

Fig. 11 Schematic illustrations showing mechanism for preventing selective oxidation of Si and Mn in the steel by accelerated oxidation prior to annealing with ammonium sulfate.

Table 3 Oxygen partial pressures of binary (or ternary) phase equilibrium at 1103 K.²⁴⁻²⁶⁾

Oxides	Log(P_{O_2} /Pa)
Fe_3O_4 - Fe_2O_3	-3.9
FeO - Fe_3O_4	-11.5
Fe - FeO	-13.1
Fe - SiO_2 - Fe_2SiO_4	-14.3
Mn - MnO	-20.4
Mn - SiO_2 - Mn_2SiO_4	-21.6
Mn - SiO_2 - $MnSiO_3$	-22.8
Si - SiO_2	-24.1

圧 $\log(P_{O_2}/\text{Pa}) = -17.0$ より高く、かつ $MnSiO_3$ および Mn_2SiO_4 の解離酸素圧は雰囲気中の平衡酸素分圧より低いためである。

以上のように、硫酸アンモニウム処理により十分な量の鉄酸化物が表面に形成した鋼板では、焼鈍時に表面まで拡散し選択酸化されうる Si および Mn がもとの界面近傍に酸化物として捕捉されているため、めっきへの影響をほとんど与えなかったと考えられる。

これに対して、酸化量が少ない鋼板の場合、鉄酸化物の還元は早く終了するため鉄酸化物中の酸素が不足し、Si および Mn を内部酸化物として十分捕捉できず、捕捉されなかった Si および Mn が薄い還元鉄層中を拡散して表面濃化したと考えられる。

ここで、表面濃化抑制に対する鉄酸化物中の酸素量と還元鉄層の量の効果について考察する。Si 含有鋼板のめっき性改善を目的に、焼鈍前の鋼板に意図的に酸素含有量を変化させた電気鉄めっきを施しめっき性を調査した研究²⁷⁾が行われている。この研究では、鉄めっき付着量が $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ あっても鉄めっきが酸素を含有しなければ良好なめっき性確保が困難であり、同じ鉄めっき付着量で酸素を 4 mass% 含有させることで Si の表面濃化抑制によりめっき性が改善されることが報告されている。したがって、Si 含有鋼板のめっき性を焼鈍前酸化で改善するためには、十分な量の還元鉄層を確保するだけでは不十分で、焼鈍時に表面濃化する Si および Mn を内部酸化物として捕捉するために必要な酸素量の確保が最も重要となる。

以上から、焼鈍前酸化が促進された酸化量が多い鋼板にお

いて、Si および Mn が表面濃化せず、かつ Si および Mn の酸化物を含まない表面が清浄な還元鉄層が連続形成するのは、Si および Mn が還元鉄下に SiO_2 または Si-Mn 複合酸化物として内部酸化するためと考察される。また、めっき性改善に必要な鉄酸化物の量は、焼鈍時に Si および Mn を内部酸化物として捕捉するために必要な酸素の量を供給しうる鉄酸化物の量と考えられる。

溶融めっきラインでは、焼鈍前酸化の鋼板温度は通常約 800~900 K の範囲となり、Fig. 2 で示したようにこの温度範囲では 1.4 mass% Si 含有鋼板のめっき性を確保することは困難である。しかしながら、硫酸アンモニウム処理による酸化促進により、通常の焼鈍前酸化の鋼板温度であっても表面濃化抑制に必要な酸化増量 $0.42 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ が確保できめっきが可能となる。この点で、本技術は Si 含有鋼板の溶融めっき製造技術として有効である。

5. 結 論

1.4 mass% Si 含有鋼に対して硫酸アンモニウム処理により焼鈍前酸化を促進した時のめっき性改善の効果を示し、その機構を解明した。

(1) 十分なめっき性が確保できない焼鈍前酸化条件下において、硫酸アンモニウム処理による焼鈍前酸化促進で $0.42 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上の酸素を含有する鉄酸化物を確保することによりめっき性が改善された。

(2) 焼鈍時の Si および Mn の表面濃化抑制により、鋼板上に清浄な還元鉄層を連続的に形成することでめっき性は改善される。

(3) 表面濃化が抑制されるのは、Si および Mn が焼鈍時に還元鉄層下に SiO_2 または Si-Mn 複合酸化物として内部酸化するためと考察される。

(4) めっき性改善に必要な鉄酸化物の量は、焼鈍時に Si および Mn を内部酸化物として捕捉するために必要な酸素の量を供給しうる鉄酸化物の量と考えられる。

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. 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) J. L. Arnold, F. C. Dunbar and C. Flinchum: *Metall. Trans. B* **8** (1977) 399–407.
- 19) A. Komatsu, A. Andoh and T. Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.* **77** (1998) 1–8.
- 20) Y. Ikeda, M. Izumiyama, M. Okada, K. Arai, Y. Harada and T. Yamazaki: *Kinzokuzairyo no kouonsanka to kouonfususyoku*, (Maruzen, Tokyo, 1982) pp. 15–16.
- 21) Y. Tobiyama, M. Tada, S. Fujita and M. Takeyama: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **78** (2014) 441–448.
- 22) T. Yamashita, A. Yamamoto and C. Kato: *CAMP-ISIJ* **7** (1994) 388.
- 23) E. Baril and G. L'Esperance: *Metall. Trans. A* **30** (1999) 681–695.
- 24) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, (Pergamon Press, 1965) pp. 421–429.
- 25) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, (Academic Press, New York, 1980) pp. 5–24.
- 26) Y. Ikeda, M. Izumiyama, M. Okada, K. Arai, Y. Harada and T. Yamazaki: *Kinzokuzairyo no kouonsanka to kouonfususyoku*, (Maruzen, Tokyo, 1982) pp. 139–141.
- 27) Y. Tobiyama, S. Fujita and T. Maruyama: *ISIJ Int.* **52** (2012) 115–120.