T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	珪素を含有した高強度鋼板の合金化溶融亜鉛めっき製造技術に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	飛山　洋一
Author(English)	Yoichi Tobiyama
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4116号, 授与年月日:2015年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:竹山　雅夫,西方　篤,林　重成,上田　光敏,小林　覚
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4116号, Conferred date:2015/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

珪素を含有した高強度鋼板の合金化溶融亜鉛めっき製造技術に関する研究

飛山　洋一

目次

頁

第１章　緒論

１．１　高強度鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板開発の必要性　1

１．１．１　日本の鉄鋼および自動車分野の生産量推移　1

１．１．２　自動車用高強度鋼板の開発の歴史と現状　1

１．１．３　表面処理鋼板による車体防錆　5

１．２　合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造原理　9

１．２．１　溶融亜鉛めっきラインの概略　9

１．２．２　溶融亜鉛めっき挙動　9

１．２．３　合金化挙動　11

１．３　高強度鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき製造上の課題　13

１．３．１　溶融めっきラインの焼鈍炉　13

１．３．２　焼鈍時の表面濃化がめっき品質性能に及ぼす影響　14

１．４　高強度鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造原理　16

１．４．１　焼鈍雰囲気の酸素ポテンシャル　16

１．４．２　高強度鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき製造に関する既往の技術　17

１．４．３　酸化還元法による濡れ性改善の考え方　17

１．５　珪素含有鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき製造技術開発の方向性　19

１．５．１　酸化還元法による製造の課題　19

１．５．２　珪素含有鋼板の焼鈍前酸化促進の考え方　21

１．６　本研究の目的と概要　22

第２章　酸化還元法による濡れ性改善の実験室的検証
２．１　緒言 31
２．２　実験方法 31
２．３　実験結果 35
２．３．１　電析鉄層中の酸素および炭素濃度に及ぼす
浴中クエン酸３ナトリウム濃度の影響 35
２．３．２　珪素含有鋼板の濡れ性に及ぼす電析鉄層の厚さおよび
酸素濃度の影響 36
２．３．３　電析鉄層を有する鋼板の焼鈍時表面濃化挙動 38
２．４　考察 40
２．４．１　電析鉄層中への酸素の取り込み 40
２．４．２　焼鈍時の珪素表面濃化抑制における電析鉄層に取り込まれた
酸素の役割 41
２．５　結論 44

第３章　焼鈍前酸化における鉄酸化物形成に及ぼす FeS の効果
３．１　緒言 47
３．２　実験方法 47
３．３　結果 49
３．３．１　珪素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 49
３．３．２　焼鈍前酸化が促進した珪素含有鋼板の酸化皮膜 54
３．４　考察 62
３．５　結論 66

第４章　焼鈍前酸化促進処理を施した珪素含有鋼板の濡れ性
４．１　緒言　69
４．２　実験方法　69
４．３　結果
４．３．１　濡れ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　72
４．３．２　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　79
４．４　考察　83
４．５　結論　86

第５章　焼鈍前酸化促進処理を施した溶融亜鉛めっき鋼板の合金化
５．１　緒言　89
５．２　実験方法　89
５．３　結果　93
５．３．１　合金化挙動に及ぼす促進した焼鈍前酸化の影響　93
５．３．２　合金化処理前のめっき層性状　94
５．４　考察　102
５．５　結論　105

第６章　実機プロセスにおける焼鈍前酸化促進処理の珪素含有鋼板への
適用と検証
６．１　緒言　107
６．２　実験方法　107

６．３　結果　109
６．３．１　濡れ性改善および合金化促進効果　109
６．３．２　実機実験材の諸性能　111
６．４　考察　114
６．５　結論　115

第７章　総括　117

謝辞　119

第１章　緒論

１．１　高強度鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板開発の必要性

１．１．１　日本の鉄鋼および自動車分野の生産量推移

日本の鉄鋼産業は，戦後復興とその後の高度成長時代を支えながら 1970 年台初頭に粗鋼生産のピークを迎え，1 億トン前後の生産量を維持しながら今世紀に至った．一方，Fig.1-1 に示す国別の粗鋼生産量 [1]からも明らかなように，近年いわゆる BRICs の台頭により世界の鉄鋼市場には大きな変化が見られ，中でも中国は直近の粗鋼生産量を前世紀末の 5 倍以上に伸ばしている．

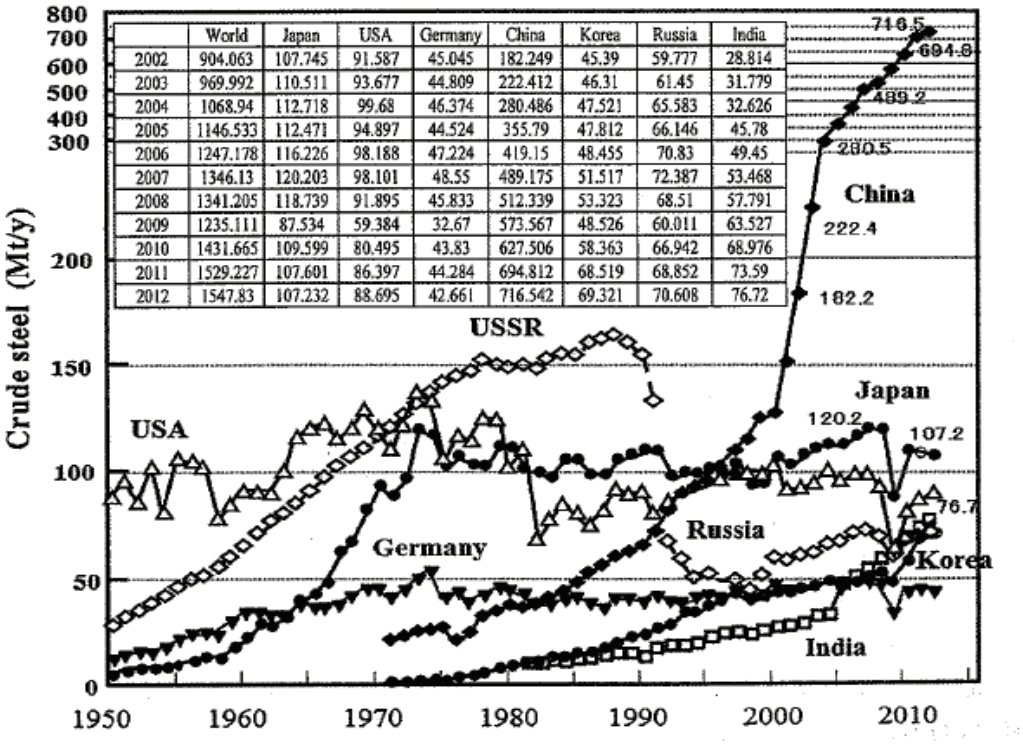
また， Fig.1-2 に示すように現在の自動車国内生産量と海外生産量はそれぞれ 1000 万台を超え，日本の自動車産業は，両者合わせて年間 2000 万台もの生産台数を誇る巨大な基幹産業に成長した [2]．1970 年以前に大量生産技術を確立させ，1970～1990 年には自動車の性能向上と生産効率の向上を達成し，近年においては将来技術の開発に注力するといった，それぞれの時代のニーズに対応した技術開発によって今日に至っている．

以上のような背景のもと，日本の鉄鋼各社は自動車産業の隆盛に伴い限られた鉄源を高級鋼材に振り向ける戦略を展開した．すなわち，自動車向け薄鋼板の生産比率を向上させ，世界に先駆けて各種の高強度鋼板を開発してきた．

１．１．２　自動車用高強度鋼板開発の歴史と現状

Fig.1-3 に，高強度鋼板の製品およびプロセス技術の開発年表を示す [3]．1970 年代から 1980 年代は，現在の自動車用薄鋼板の基本製造法と設備が整備された．なかでも，1970 年代に世界に先駆けて日本で実用化された連続焼鈍（CAL:Continuous Annealing Line）プロセスにより，急冷技術を駆使することでフェライト相と硬質第二相からなる DP(Dual Phase)鋼が開発され，340～1470MPa の広範囲な強度レベルを有する変態強化型冷延高強度鋼板が開発された．

1990 年に入ると地球環境問題がクローズアップされ，自動車排ガスの総量規制を目的とした CAFE(Corporate Average Fuel Economy)規制強化法案が米国議会に提出された．こ



	World	Japan	USA	Germany	China	Korea	Russia	India
2002	904.063	107.745	91.587	45.045	182.249	45.39	59.777	28.814
2003	969.992	110.511	93.677	44.809	222.412	46.31	61.45	31.779
2004	1068.94	112.718	99.68	46.374	280.486	47.521	65.583	32.626
2005	1146.533	112.471	94.897	44.524	355.79	47.812	66.146	45.78
2006	1247.178	116.226	98.188	47.224	419.15	48.455	70.83	49.45
2007	1346.13	120.203	98.101	48.55	489.175	51.517	72.387	53.468
2008	1341.205	118.739	91.895	45.833	512.339	53.323	68.51	57.791
2009	1235.111	87.534	59.384	32.67	573.567	48.526	60.011	63.527
2010	1431.665	109.599	80.495	43.83	627.506	58.363	66.942	68.976
2011	1529.227	107.601	86.397	44.284	694.812	68.519	68.852	73.59
2012	1547.83	107.232	88.695	42.661	716.542	69.321	70.608	76.72

Fig.1-1 Trend in the amount of crude steel produced.[1)]

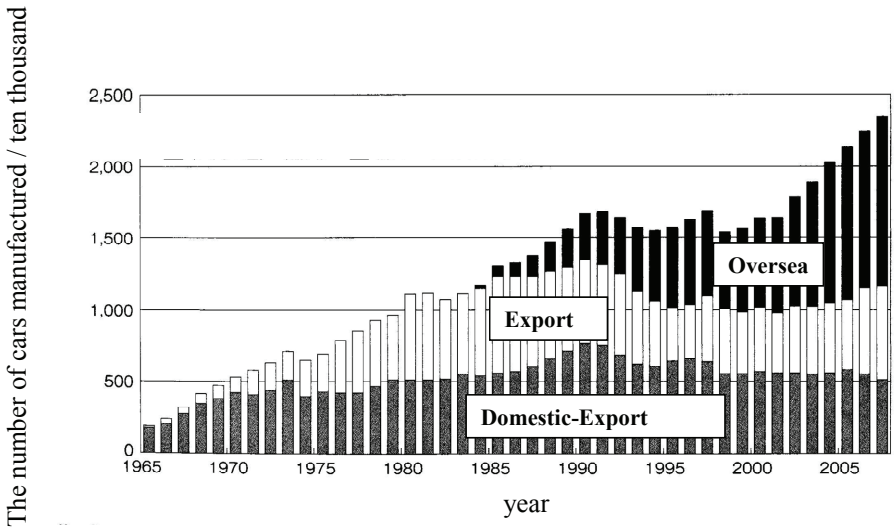


Fig.1-2 Trend in the number of cars manufactured in Japan. [2)]

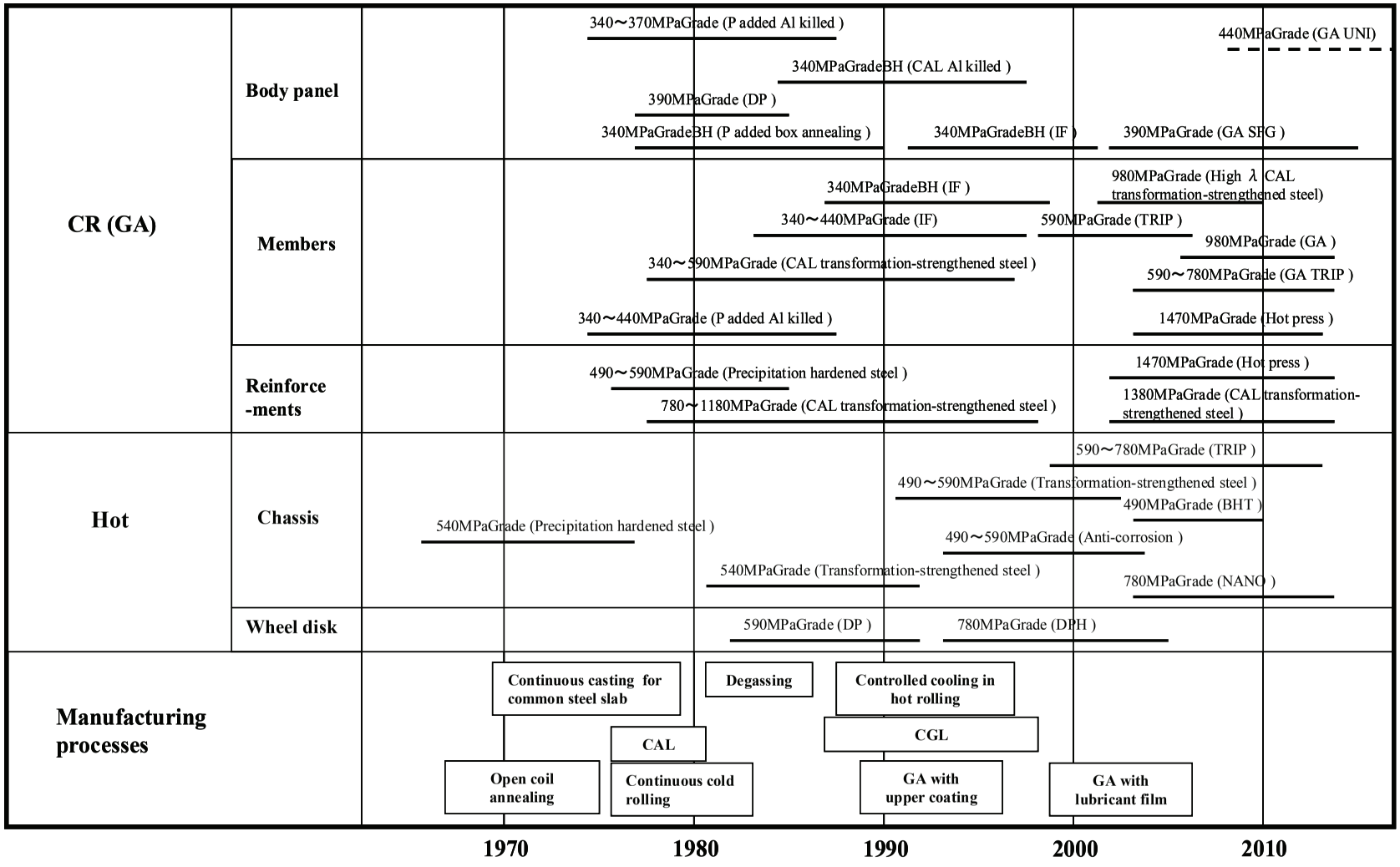


Fig.1-3 Trend in the development on high-strength steels and manufacturing processes. [3)]

れは，1988 年車を規準として 1996 年までに 20%，2001 年までに 40%の燃費向上を義務付けるものであり，これにより鉄鋼各社のハイテン開発に再び拍車がかかった．

またこの時期には，自動車の車体衝突安全性に対する社会的ニーズが高まり，車体軽量化と衝突安全性を両立させるために各種高強度鋼板が開発された．なかでも，残留オーステナイト含有型（TRIP: Transformation Induced Plasticity）高強度鋼板は，数～20%ほど残留させたオーステナイト相が変形してマルテンサイト相に加工誘起変態することで高延性を示すことを利用した高強度鋼板で，高強度と高延性を兼備する素材として注目されている．

Table1-1 には，現在日本において実際に適用されている高強度鋼板を一覧表として示す[4]．近年では，熱延鋼板，冷延鋼板のみならず，これらを素材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)の開発，実用化も進んでいる．また，Fig.1-4 に示すハイテン化率の推移[5]からも明らかなように，最近のハイテン化率は 40%にも達しており，高強度鋼板が本格的に使用される時代が到来した．

Table 1-1　Application of high strength-steels for automotive parts. [4]

Parts		TS (MPa)							
		340	440	590	780	980	1180	1320	1470
Outer panel	Hood, Door	○●	○●						
	Fender, Body side	○●							
Frame	Pillar			○	○	○	○		△
	Rocker			●	●	●	(●)		
	Front side member		○●	○●	○●				
Reinforce-ments	Door guide bar Bumper reinforcement						○	○	△
Infrastructure	Lower arm		□	□	□				

○:CR　●:CR(GA)　□:HOT　■:HOT(GA)　△:HOT Press

IF　HSLA　DP　TRIP　Martensite

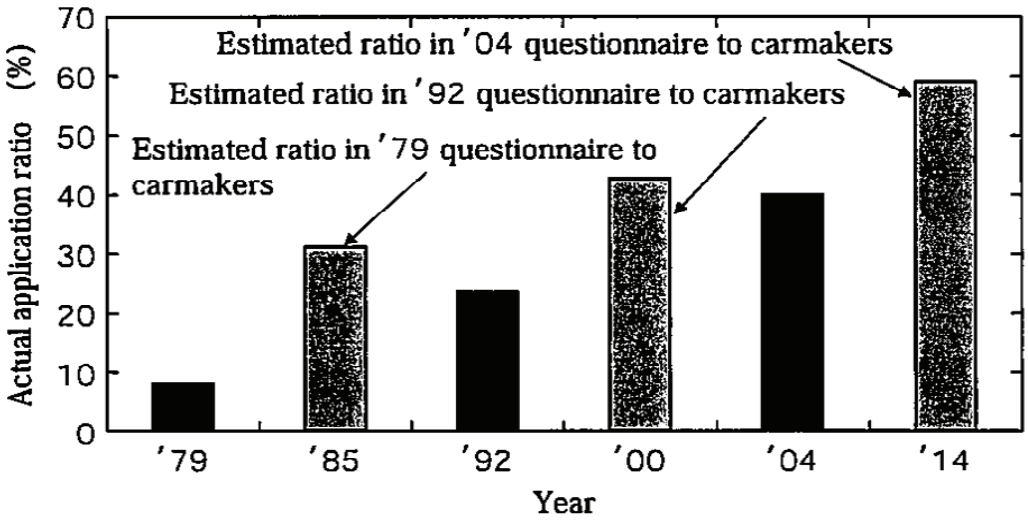


Fig.1-4　Trend in the ratio of use of high-strength steel . [5)]

１．１．３　表面処理鋼板による車体防錆

北米，北欧では 1970 年代後半から冬季における道路凍結防止のために高速道路などに塩化物系の融雪塩を散布するようになり，自動車車体の腐食が大きな社会的問題となった [6)]. このため自動車各社は車体の防錆力強化のために，表面処理鋼板の使用，化成処理および塗装の性能向上，ワックス，シーラーなど副資材の多用，車体構造の見直しなどの対応をとってきた．1980 年代後半には，「10 年間穴あき腐食無し，5 年間外観錆びなし，2 年間エンジンルーム内錆び無し」といういわゆる「10-5-2」が米国の自主規制として提示され，各社の目標値となった．最近では，欧州において「12 年防錆保証」が提示され，自動車車体防錆の必要性はさらに高まっている．

このような背景のもと，表面処理鋼板の使用量は年々増加の一途を辿っている．Fig.1-5 に示す国内の表面処理鋼板の生産量推移 [7)]を見ても，その生産量は 1970 年代後半から 1980 年代にかけて大きく伸びているのがわかる．また，Fig.1-6 に示す国内需要における表面処理鋼板の用途別受注比率 [7)]を見ると，自動車は約 40%を占め表面処理鋼板の最大用途とな

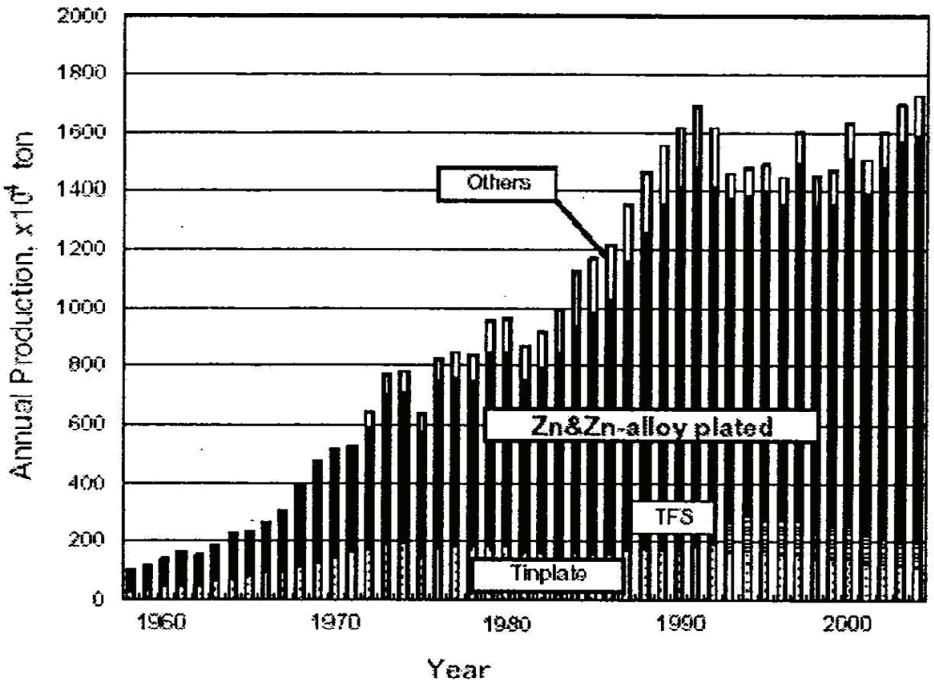


Fig.1-5 Trend in the production amount of coated steels in Japan. [7)]

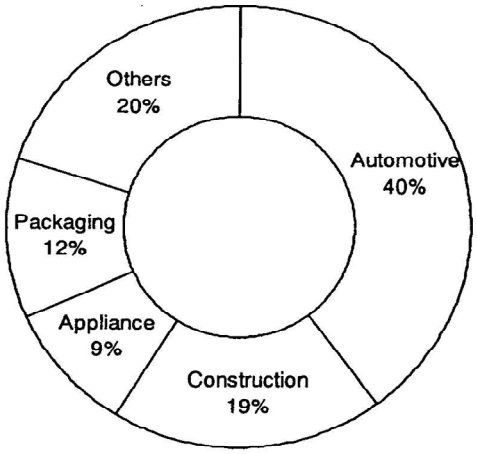


Fig.1-6 Use of coated steels in Japan. [7)]

っている．

表面処理鋼板の中でも亜鉛系めっきは製造コストが低廉で優れた耐食性を示すことから自動車用に使用され始めてから 20 年以上経過し，最近では実車の解体調査などからその防錆機構が明らかになってきた．Fig.1-7 には，実際に北米で異なる期間走行した自動車の解体調査で得られた亜鉛系めっき鋼板の腐食挙動を示す[8]．亜鉛系めっきの防食機構は，各段階ごとに以下のように記述できる．

Stage1：防錆鋼板のめっき皮膜が全面被覆し，そのめっき皮膜が腐食する段階（τ_1）

Stage2：めっき面が部分的に消失し，下地鋼をめっき皮膜が犠牲防食する段階（τ_2）

Stage3：下地鋼板が腐食するが腐食が抑制される段階（τ_3）

Stage4：下地鋼板がめっきを施さないときと同じ速度で腐食する段階（τ_4）

めっきによる防錆期間は τ_1〜τ_3 であり，鋼板が腐食する期間 τ_4 より顕著に腐食速度が遅いことが示され，車体防錆における亜鉛系めっき鋼板の有効性が明確となった．

これまでの主な表面処理鋼板の開発の経緯を Fig.1-8 に示す[9]．1980 年代は表面処理鋼板の開発の主流は電気めっき系鋼板であった．しかし，先述の「10-5-2」を達成するためにはめっき付着量の下限の確保が必要であり，電気亜鉛系めっき鋼板は国内ではコスト的に見合わず，現在は後述する技術開発で耐パウダリング性などが改善された GA が自動車用表面処理鋼板の主流となっている．

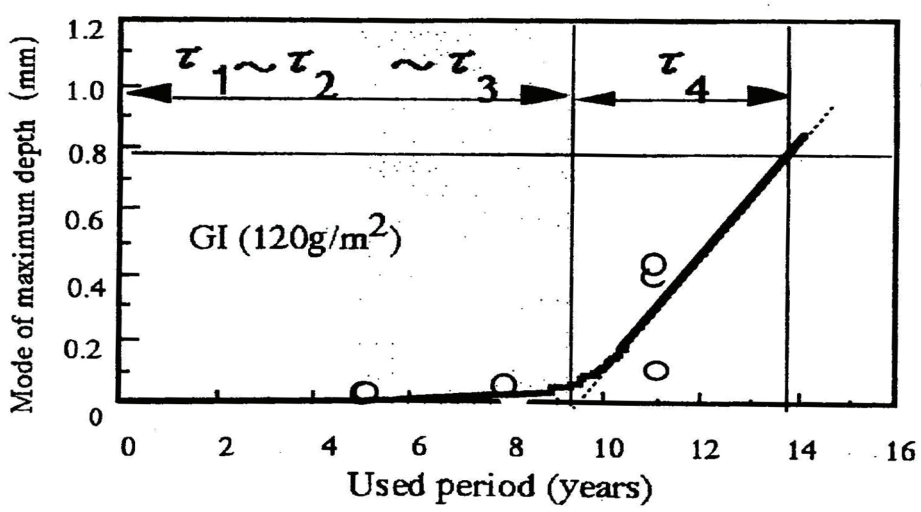


Fig.1-7 Schematic corrosion process in the crevice of lapped panels in automobiles. [8)]

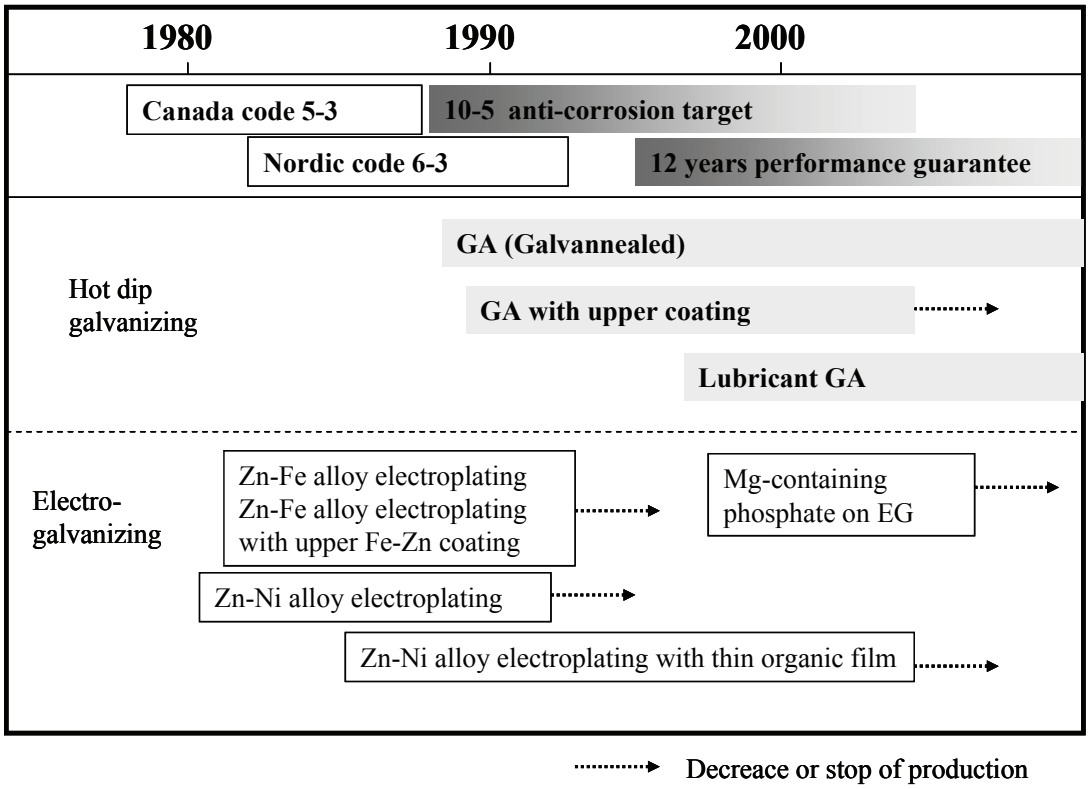


Fig.1-8 Trends in coated steels applied for automotive use in Japan [9)]

１．２　合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造原理

１．２．１　溶融亜鉛めっきラインの概略

Fig.1-9 に代表的な溶融亜鉛めっきライン（CGL:Continuous Galvanizing Line）の概略を示す[10]．熱間圧延工程，酸洗工程，冷間圧延工程を経た素材に CGL で溶融亜鉛めっき，さらに引き続き合金化処理が施される．

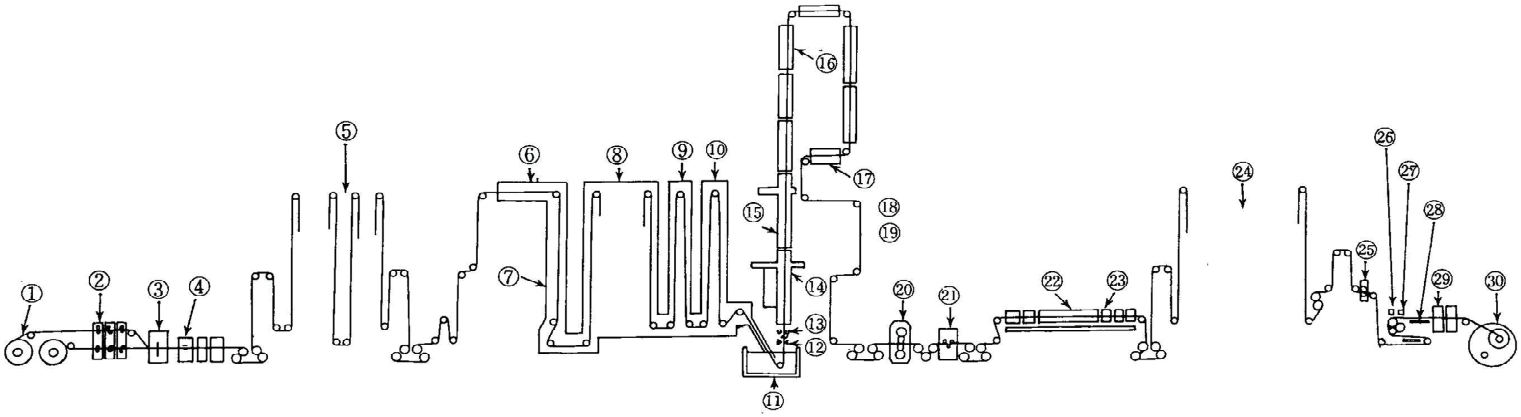
ペイオフリールに挿入されたコイルは，溶接した後に電解脱脂され焼鈍炉に入る．焼鈍炉についての詳細は後述する．焼鈍炉で所定の材質を得た鋼板は，めっき浴温より若干高い温度まで冷却され，スナウトを通過しめっき浴へ入る．めっき浴から出た鋼板上の溶融亜鉛は，窒素ガスなどで行われるワイピングにより所定の付着量まで付着量制御される．引き続き合金化処理が施され，めっき層が亜鉛から Fe-Zn 金属間化合物に合金化する．GA は，冷却後，スキンパス，テンションレベラーで形状を矯正され最終製品となる．

１．２．２　溶融亜鉛めっき挙動

GA 製造にあたり，めっき浴中において鋼板と亜鉛およびアルミニウムとの反応（初期合金化反応）を明らかにすることは，ドロスなど操業上の問題解決のみならず，合金化処理後のめっき特性に大きな影響を及ぼす相構造制御にとっても重要である．したがって，これまで初期合金化反応に関する多くの研究が報告されている[11-24]．

溶融亜鉛めっき浴には，通常 0.10～0.15mass%のアルミニウムが添加されている．これは，浴中での過度の Fe/Zn 合金化を抑制することによってめっき層の密着性を確保するためである[25]．ただし，過剰なアルミニウム添加は合金化の遅延を招聘し，ライン速度の低下による生産性の低下，また合金化温度の上昇による耐パウダリング性の劣化[26]など品質性能上の問題を引き起こす．

したがって，浴中アルミニウム量は，生産性を維持しながら良好なめっき品質を確保するための重要な操業管理項目となる．



① Pay off reel
② Thickness gauge
③ Welder
④ Electrolytic cleaning
⑤ Entry looper
⑥ Preheating furnace
⑦ Direct firing furnace
⑧ Radiant tube furnace
⑨ Gas jet cooling
⑩ Control cooling
⑪ Zinc pot (double)
⑫ Coating machine and gas wiping
⑬ Hot gauge (Coating weight gauge)
⑭ Galvanealing furnace
⑮ Holding duct
⑯ Air cooling
⑰ Water quench
⑱ Coating weight gauge
⑲ Fe-Zn alloying sensor
⑳ Skinpass mill
㉑ Tension leveller
㉒ Electrolytic Fe-Zn plating
㉓ Chemical treatment
㉔ Delivery looper
㉕ Side trimmer
㉖ Surface defect detector
㉗ Thickness gauge and width gauge
㉘ Inspection
㉙ Oiler
㉚ Tension reel

Fig.1-9 Outline of Fukuyama #2 continuous galvanizing line. [10)]

溶融亜鉛めっき時の初期合金化反応は，以下に大別される[18].

① Al-Fe 反応：Al-Fe 合金は，鋼板が浴に侵入したときに鋼板から鉄が溶解し，その浴温での Al-Fe の溶解度曲線[27]を超えたときに鋼板上に析出する. めっき浴中アルミニウム濃度と Al-Fe 析出挙動との関係も調査されており，浴中アルミニウムが低い場合は浴中のアルミニウムの拡散律速，高い場合は Al-Fe 中のアルミニウムの拡散律速になっていることが報告されている[17]. また，素材の高張力鋼板化にともない Al-Fe 合金生成に及ぼす鋼中成分，珪素,マンガンおよびリンの影響が調査されている[23].

② Fe-Zn 反応（フェライト面上での反応）：Fe-Zn 反応は，鋼板フェライト面上での反応と，フェライト結晶粒界で生じる outburst 反応に大別される．前者の Fe-Zn 合金の核発生については，Al-Fe 合金上という説[12, 18]，鋼板/Al-Fe 合金界面であるという説[11, 20]の両説があり，その機構は前者が Al-depletion モデル，後者が Zn-diffusion モデルとして説明されている.

③ Outburst 反応：Outburst 反応は，フェライト結晶粒界で生じる Fe/Zn 合金化反応である．結晶粒界に溶融亜鉛が侵入し，Fe/Zn 合金化反応により体積膨張を起こすことで急激な反応が生じるという機構が提案されている[16].

１．２．３　合金化挙動

溶融亜鉛浴でめっきされた鋼板は，引き続き合金化炉で合金化処理が施され，Fe-Zn 相互拡散による合金化反応により Fe-Zn 系金属間化合物が形成される．Fe/Zn 合金化反応に関する研究はこれまで数多く報告されている．それらは，アルミニウムのない系での Fe-Zn ２元拡散対を用いた調査[28-31]や実操業に近いアルミニウムのある系での合金化挙動の報告[26, 32-34]に大別される．CGL におけるＧＡの生産性は主に合金化速度によって決まるため，めっき品質を低下させない範囲で合金化速度の高速化が望まれる．めっき浴中のアルミニウム濃度の低下，合金化温度の上昇により合金化は促進されることが報告されている[26].

Fig.1-10 には，Fe-Zn２元状態図[35]を，Table1-2 には Fe-Zn 合金相の物性値[36]を示す. 合金化処理によって生成するめっき層は鉄を 8～10mass%含有する δ_1 相を主体とした Fe-Zn 金属間化合物から構成される.

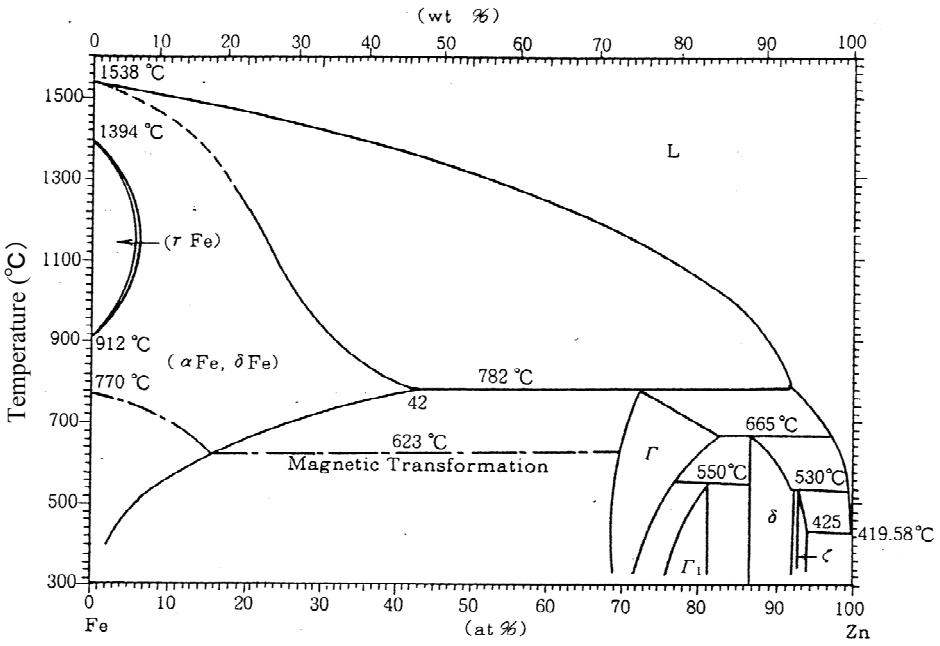


Fig.1-10 Fe-Zn binary alloy phase diagram. [35]

Table 1-2 Compositions and physical properties of Fe-Zn Inter-metallic compounds. [36]

Phase	Formula	Composition of Fe (in at%)	Crystal structure	Lattice constante/ Å	Magnetic properties	Density /gcm^{-1}	Hardness /Hv
η	Zn		hexagonal	a=2.6600 c=4.9379	Diamagnetecs	7.14	52
ζ	$FeZn_{13}$	6.7～7.2	monoclinic	a=13.424 b=7.608 c=5.061 β=127.3	Paramagnetics	7.15	200
δ_1	$FeZn_7$	8.5～13.0	hexagonal	a=12.815 c=57.35	Paramagnetics	7.24	284 ～300
Γ_1	Fe_5Zn_{21}	18.5～23.5	fcc	17.963	Paramagnetics		505
Γ	Fe_3Zn_{10}	24.0～31.0	bcc	8.9741	Paramagnetics	7.36	326
α-Fe	Fe		bcc	2.862～2.948	Ferromagnetics	7.86	104

δ_1 相の下層，すなわち鋼板側には Γ_1 相，Γ 相が生成する．これらの相は耐パウダリング性などのめっき密着性に悪影響を及ぼすため，合金化処理時にはその生成を極力抑制する必要がある [32]．製造条件との関係では，浴アルミニウム濃度の確保，合金化温度の低減などにより，$\Gamma+\Gamma_1$ 相の生成が抑制され良好な密着性が確保できることが報告されている [26, 37]．また，製造条件によっては δ_1 相の上層には δ_1 より鉄含有率が低く低融点の ζ 相が生成する．この ζ 相は，めっき鋼板がプレス成形される時に金型との摺動性を劣化させる要因となるため [38]，製造条件の最適化によりその生成を可及的に少量にする必要がある．

１．３　高強度鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき製造上の課題

１．３．１　溶融めっきラインの焼鈍炉

Fig.1-11 に代表的な CGL の焼鈍炉を示す．焼鈍炉は，加熱帯と還元帯からなる [39]．このうち加熱帯は，Radiant Tube での間接加熱により鋼板を加熱する RTF（Radiant Tube Furnace）と直火バーナーで鋼板を加熱する DFF（Direct Firing Furnace）に大別される．加熱帯と還元帯が RTF から成る焼鈍炉を RTF 型と呼び，加熱帯が DFF，還元帯が RTF からなる焼鈍炉を DFF 型と呼ぶ. 加熱帯として NOF(Non-Oxidizing Furnace)を有する焼鈍炉も DFF 型である．DFF 型の焼鈍炉は，直火で鋼板を過熱するため応答性に優れるという利点を有する [10].

RTF 型の場合，鋼板は昇温時から保持，冷却さらにめっきまで水素と窒素の混合ガス中で行われる．DFF では，製鉄所内で発生する COG（Coke Oven Gas）を空気と混合し燃焼させるため，雰囲気ガスの水蒸気分圧は $\log(P_{H2O}/Pa)=4.1\sim4.3$ と高い．通常は鋼板を酸化させないように空燃比を 1.0 以下で操業する．空燃比が高い場合，排ガスは若干の酸素を含有し，NOF のシミュレーターでは空燃比 1.2 のとき俳ガスは酸素を 4vol%含有するという結果が報告されている [40]．したがって，空燃比が高い場合，鋼板が DFF で加熱されて次の RTF に入るとき鋼板表面は若干酸化された状態になっていると考えられる．ただし，鋼板表面の鉄酸化物は，次の還元帯で雰囲気中の水素により完全に還元される．

本論文では, DFF 型の焼鈍炉において焼鈍の前に DFF で鋼板を酸化することを焼鈍前酸化と呼び，さらに加熱帯として DFF を有する CGL を酸化還元型 CGL と呼ぶ.

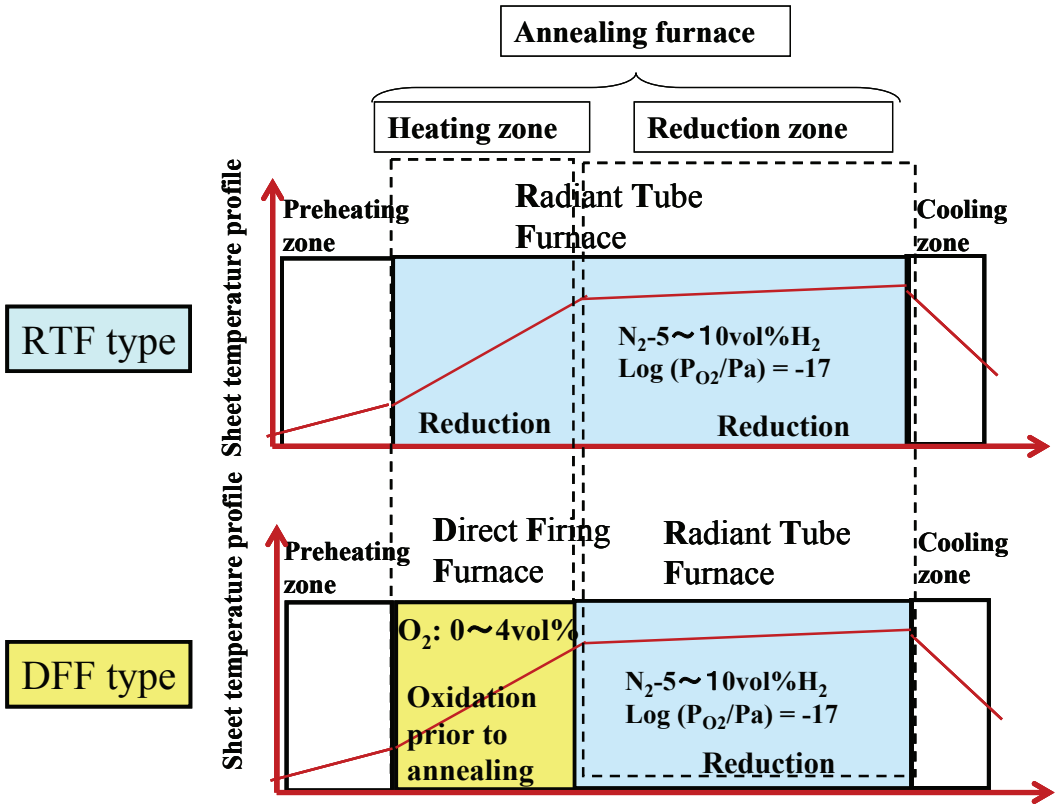


Fig.1-11 Atmosphere in RTF and DFF.

１．３．２　焼鈍時の表面濃化がめっき品質性能に及ぼす影響

RTF 型の焼鈍炉の炉内雰囲気は，通常水素濃度が 5～10vol%であり，水蒸気分圧は約 $\log(P_{H2O}/Pa)=1.7$ に維持されている[41]．焼鈍温度 1123K の場合，この条件を Fig.1-12 に示す Ellingham diagram[42]に示すと図中点印で示した領域となる．この領域は鉄の還元域となる．

高強度鋼板には所望の機械的特性を得るために，珪素やマンガンなどの元素が添加されている．上述の RTF 型 CGL の焼鈍時の雰囲気は，珪素およびマンガンにとって酸化領域となる．したがって，焼鈍時にはこれら元素の選択酸化による表面濃化が生じ，以下に述べる種々の問題が発生する．

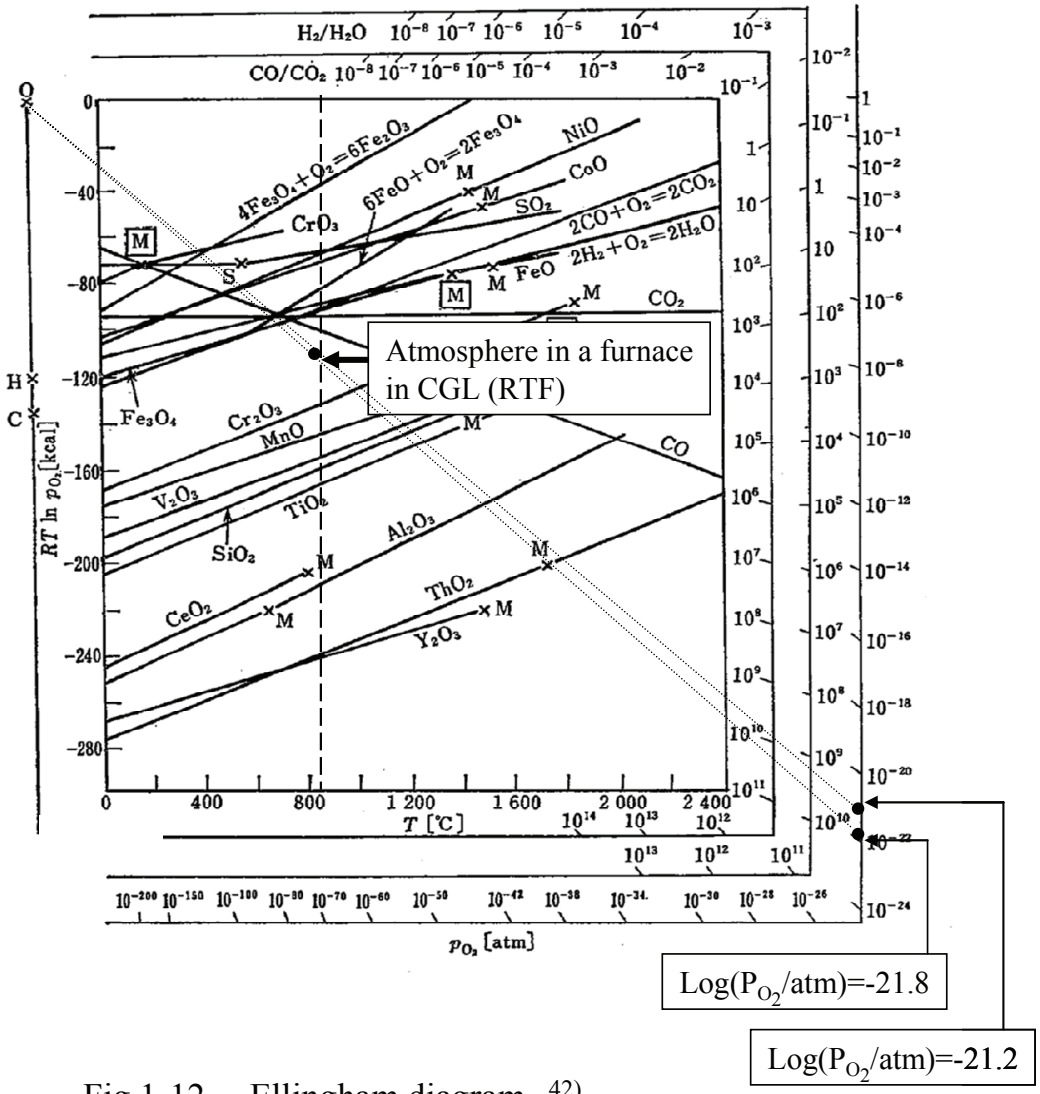


Fig.1-12　Ellingham diagram. [42)]

既往の研究[24, 40, 43-50)]によると，焼鈍によって珪素またはマンガンが表面に濃化した鋼板上では溶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，この不めっき部およびその周辺の調査から，不めっき部では Al-Fe 合金および Fe-Zn 合金の生成が見られず，鋼板と溶融亜鉛との反応が抑制されていることが報告されている[24)]．

また，珪素やリンに関しては合金化遅延が報告されている[34, 51-57)]．このうち珪素に関しては，焼鈍時の珪素表面濃化量と合金化速度との関係が調査されており，珪素表面濃化量の増加に伴い合金化速度が低減する[56)]ことが報告されている．

以上から，高強度鋼板を素材とした GA 製造において，鋼中成分として珪素やマンガンを含有する場合には，これら元素の焼鈍時の選択酸化による表面濃化を抑制することが必要となる．

１．４　高強度鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造原理

１．４．１　焼鈍雰囲気の酸素ポテンシャル

まず，鋼中の珪素が外部酸化により表面濃化しないようにするための酸素ポテンシャルを熱力学計算から求め，焼鈍条件との関係から外部酸化抑制の可能性を見る． RTF 型焼鈍炉における焼鈍温度 1123Kでの(1-1)式による珪素の選択酸化を考える．鋼中珪素濃度が 1.0mass%の場合，SiO_2 の解離酸素圧は鋼中の珪素の活量が(1-2,3)式 [58]に従うとすると $\log(P_{O2}/Pa)=-23.3$ [59]となる．

$$Si(s) + 1/2O_2(g) = SiO_2(s) \quad (1-1)$$

$$\log a_{Si}=\log(Si(mass\%))+\log f_{Si}^{FeSi} \quad (1-2)$$

$$\log f_{Si}^{FeSi} =-4540/T-0.549 \quad (1-3)$$

既存の RTF 型焼鈍炉では鋼板が不可避的に炉内に持ち込む酸素が炉内の水素と反応し，ほぼ一定の水蒸気分圧約 $\log(P_{H2O}/Pa)=1.7$ が保たれている．このとき，水の解離を表す(1-4)式から焼鈍雰囲気の水素濃度が 10vol％のとき炉内の酸素ポテンシャルは $\log(P_{02}/Pa)=-16.8$，水素濃度が 100%のとき $\log(P_{02}/Pa)=-18.8$ と計算される [59]．

$$H_20(g) = H_2(g) + 1/2O_2(g) \quad (1-4)$$

これらの値は上記 SiO_2 の解離酸素圧より高いため，選択酸化による珪素の外部酸化は起こる．すなわち，雰囲気制御による珪素の外部酸化抑制は不可能となる．

一方，炉内の水蒸気分圧を現行の約 $\log(P_{H2O}/Pa)=1.7$ より高くして，珪素やマンガンを内部酸化させることによって選択酸化を抑制する技術が報告されている [47,60]．ただし，CGL で通常より高い水蒸気分圧，すなわち高酸素ポテンシャルとするためには，新たな設備導入が必要となる．

１．４．２　高強度鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき製造に関する既往の技術

これまでに報告されている高強度鋼板を素材とした GA 製造技術を Table1-3 に示す.

酸洗法は，高強度鋼板をまず CAL で焼鈍し鋼中成分元素を外部酸化物として鋼板表面に濃化させ，この鋼板を CGL での焼鈍の前に酸洗で溶解除去する方法である[61]．研削法は，上記酸洗の代わりに機械的に鋼板表面を研削し外部酸化物を除去する技術である[62, 63].

鉄めっき法は，焼鈍前の鋼板に電気めっきにより鉄めっきを施し引き続き焼鈍，溶融亜鉛めっきを行う技術である[64-69].

しかし,鉄めっき法や研削法などは既存の CGL では実現できず新たな設備が必要となる．また，酸洗法や研削法は CGL 工程の前に CAL 工程で製造するため工程が増え，コスト的な問題が残る.

１．４．３　酸化還元法による濡れ性改善の考え方

焼鈍時の雰囲気の酸素ポテンシャルを高めて内部酸化させるという方法に対して，酸素源を雰囲気に求めるのではなく，あらかじめ鋼板に酸素源を付与するという方法が提案できる．すなわち，焼鈍時に鋼内部の酸素ポテンシャルを高めることにより鋼中成分元素を内部酸化させるという方法である.

１．３．１で述べたように，酸化還元型の CGL の場合 DFF での空燃比調整で鋼板を焼鈍前酸化することが可能となる．この方法は酸化還元法としてこれまでも報告されており，鋼板を焼鈍の前に酸化することで鋼板表面に鉄酸化物を生成し，焼鈍時に鉄酸化物を還元し鋼板表面に純鉄層を確保する方法である[40, 43-45].

酸化還元法の原理について，Fig.1-13 に示す模式図を用いて述べる．焼鈍前酸化によって鋼板表面に鉄の酸化物が生成すると，鋼板の深さ方法に酸素ポテンシャル勾配ができる.

焼鈍前酸化や焼鈍中，珪素やマンガンはそれらの酸化物の解離酸素圧より高い酸素ポテンシャルの領域で鉄酸化物／鋼板界面や鋼板内部に内部酸化する．このとき，鉄酸化物表面は焼鈍時に雰囲気中の水素によって還元され，めっき時に還元鉄から成る純鉄面が確保される．珪素やマンガンは，酸化物として鋼板内部に捕捉されるため，鉄酸化物がすべて

Table1-3 Manufacturing processes of high-strength galvanized and galvannealed steel.

Principle	Manufacturing processes	Ref.No.	Reality
Removal of external oxides	CAL→Pickling→CGL	61	×
	CAL→Grinding→CGL	62,63	×
Surface consisted of pure iron	Iron plating	64-69	×
Oxygen potential control of atmosphere in RTF	Low oxygen potential control		×
Internal oxidation	High oxygen potential control	47,60	×
	Iron coating containing oxygen	64,66	×
	Oxidation prior to annealing	40,43-45	○

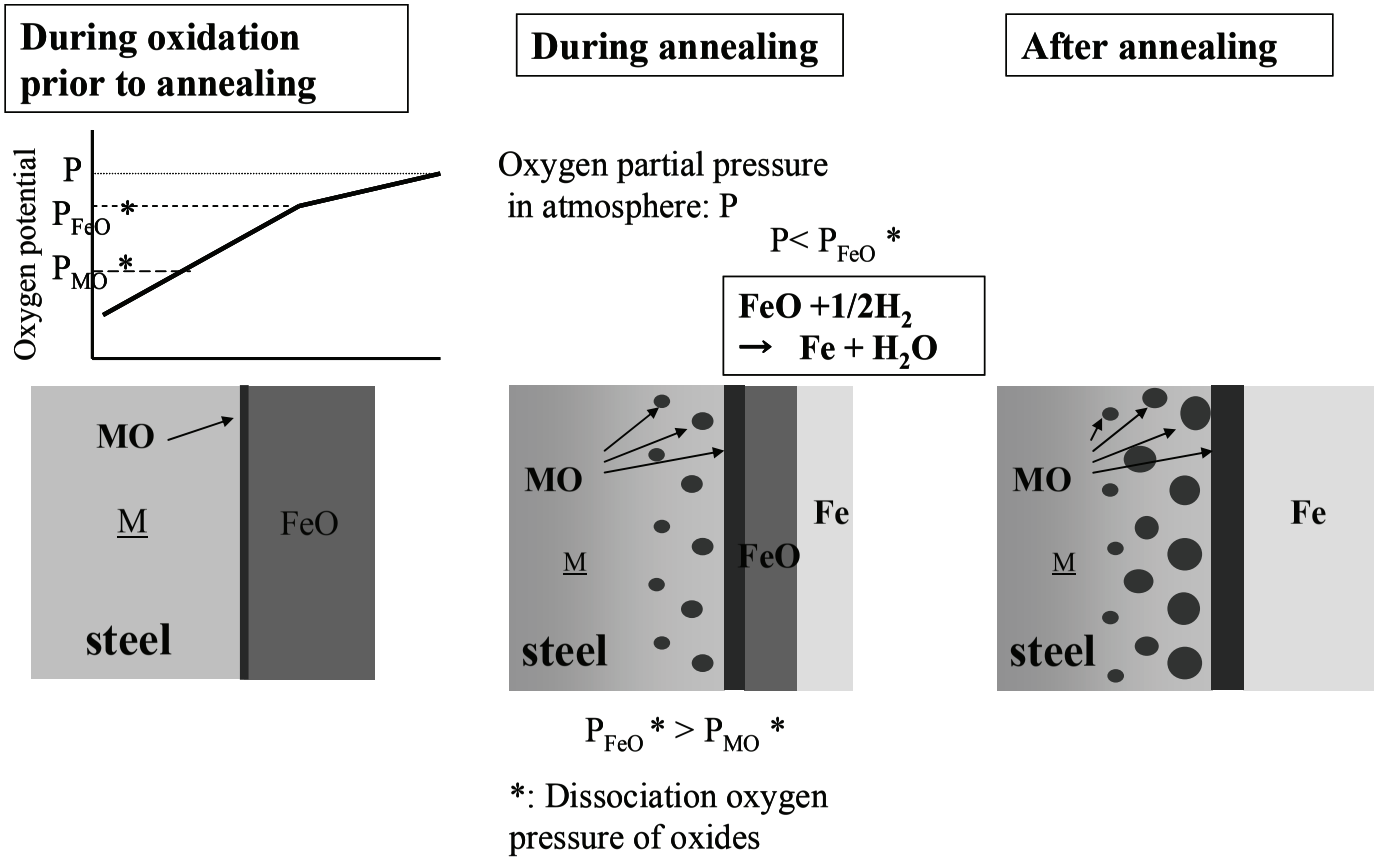


Fig.1-13 Schematic illustrations showing mechanism for the improvement of wettability by oxidation prior to annealing.

還元されたあとも還元鉄中を拡散して外部酸化することができない.

一方，酸化還元法に関する既往の研究では，還元鉄中を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[40, 45]と報告されている．これは，濡れ性改善の機構が成分元素の内部酸化に起因するという上記考え方では説明できない.

そこで本研究では，まず酸素含有電析鉄層および無酸素電析鉄層を用いたモデル実験を行い，酸化還元法による珪素含有鋼板の濡れ性改善機構を原理的に解明する．すなわち，本モデル実験により焼鈍中の成分元素の表面濃化抑制に及ぼす酸素の影響を調査し，濡れ性改善に寄与する内部酸化の影響を明確にすることで酸化還元法の有効性を検証する[64, 66].

１．５　珪素含有鋼を素材とした合金化溶融亜鉛めっき製造技術開発の方向性

１．５．１　酸化還元法による製造の課題

酸化還元法は，既存の酸化還元型 CGL を活用できるため設備的に有利な方法と言える．しかし，めっき素材として珪素含有の高強度鋼板を使用する場合，以下のような課題が残る．すなわち，シリケート保護層の生成により耐酸化性が優れる珪素含有鋼[70]は軟鋼に比較して酸化が遅く，同一酸化条件での比較では鉄酸化物量の確保が困難となり[45, 71]，酸化還元型 CGL でめっきする場合，濡れ性改善のために必要な鉄酸化物量が確保できず良好なめっきが困難である[45]ことが報告されている.

Fig.1-14 に珪素含有鋼板の焼鈍前酸化時の鉄酸化物量と鋼板温度との関係を模式的に示す．後述するように珪素含有鋼を焼鈍前酸化する場合，鉄酸化物量を確保するには鋼板温度を高くする，または雰囲気の酸素ポテンシャルを上げることで可能となる．しかし，DFF で鋼板温度を現行条件より上げるためには急速加熱が必要で，急速加熱は鋼板の形状不良を誘発する．また，雰囲気の酸素ポテンシャルを現行設備で得られる最大値よりさらに上げるためには，新たな設備改造が必要となる.

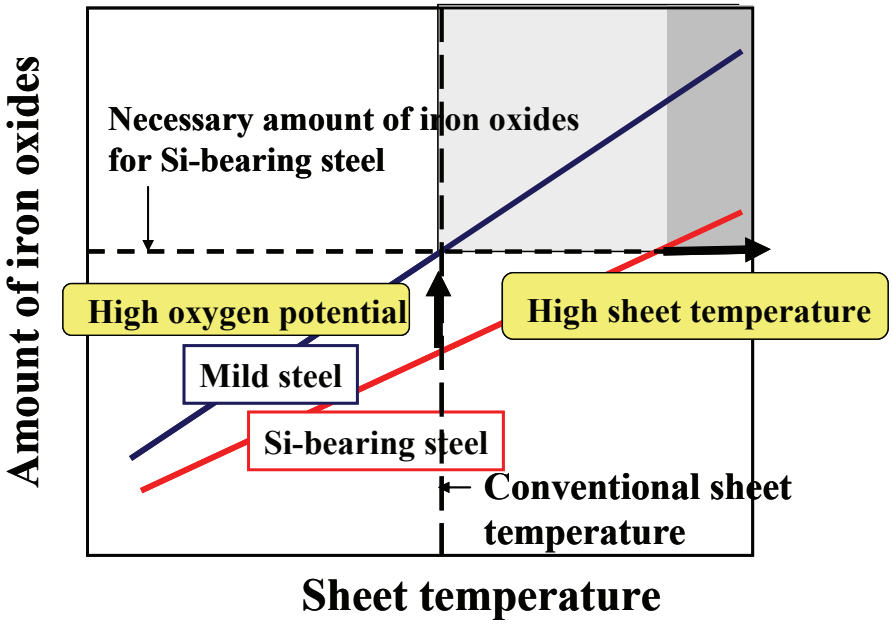


Fig.1-14 Schematic illustrations showing the relationship between the amount of iron oxides and sheet temperature during oxidation prior to annealing.

１．５．２　珪素含有鋼板の焼鈍前酸化促進の考え方

珪素含有鋼は酸化されたとき，鉄酸化物／鋼板界面に珪素の酸化物や複合酸化物が連続的に生成し，これにより鉄の外向拡散が抑制されるため軟鋼に比べて酸化しにくい[45, 71]．一方，硫黄化合物を含む燃焼ガス中での高温腐食においては，酸化物の内層に硫化物が存在し硫化が酸化に先行して起こるような腐食挙動を示し，硫化腐食速度は酸化腐食速度に比較して非常に大きいため，全体の腐食速度は単純な酸化速度より著しく大きくなる[72]ことが知られている．

したがって，本研究では珪素含有鋼の酸化を促進させるために，鉄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鉄の酸化を促進することに着目した．すなわち，鉄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，その効果を見た[73, 74]．

１．６　本研究の目的と概要

本研究では，珪素を高濃度含有する自動車用高強度鋼板を素材とした高品質の GA を，既存の酸化還元型 CGL において低廉かつ高効率に製造するための製造プロセスを構築することを目的とし，以下に各章の内容について述べる．また，Fig.1-15 に，本論文の構成を示す.

第 1 章「緒論」では高強度鋼板を素材とした GA 製造上の課題を明確にし，既存技術を開示しそれぞれの問題点を示す．さらに，酸化還元法の工業的な利点を述べるとともに，酸化還元法により鋼板内部の酸素ポテンシャルを上げることにより鋼中成分元素を内部酸化させるという原理を示す.一方,珪素含有鋼板の酸化が遅いことへの対策として,鉄の硫化物を焼鈍前酸化時に意図的に生成させることに着目し,硫酸系の薬剤で前処理する方策を提案する.

第２章「酸化還元法による濡れ性改善の実験室的検証」では，本開発の原理の妥当性を検証するモデル実験として，珪素含有鋼板に意図的に酸素を含有させた電析鉄層を施す実験を行う．これにより，焼鈍前の鋼板に酸素をあらかじめ付与することで珪素を内部酸化させ，焼鈍時の表面濃化を抑制することにより濡れ性を確保するという酸化還元法の有効性を検証する.

第３章「焼鈍前酸化における鉄酸化物形成に及ぼす FeS の効果」では，酸化還元型 CGL での GA 製造における酸化遅延という課題解決のために，焼鈍前の簡単な硫酸系薬剤処理による酸化促進法について検討した結果を述べる．本章では，薬剤処理の効果を定量的に把握するとともにその酸化促進機構を明らかにすることを目的とする.

第４章「焼鈍前酸化促進処理を施した珪素含有鋼板の濡れ性」では，第３章で述べた促進した焼鈍前酸化が焼鈍時の表面濃化挙動および濡れ性に及ぼす影響を明らかにし，表面濃化抑制機構を解明することを目的とする．さらに，本技術の珪素含有鋼を素材とした GA 製造における意義を述べる.

第５章「焼鈍前酸化促進処理を施した溶融亜鉛めっき鋼板の合金化速度」では，前処理により促進した焼鈍前酸化が合金化促進に対する効果を定量的に把握するとともに，その

機構をめっき層性状に着目して解明することを目的とする．さらに，本技術の製造上の利点を生産性という観点から考える．

第６章「実機プロセスにおける焼鈍前酸化促進処理の珪素含有鋼板への適用と検証」では，第３～５章の実験室での結果を受け，珪素含有鋼板に対して硫酸アンモニウム処理の効果を実機 CGL で検証する．さらに，実機実験での結果から本技術の意義を総括的に考察する．

第７章では，本研究を統括しその工業的意義を述べる．

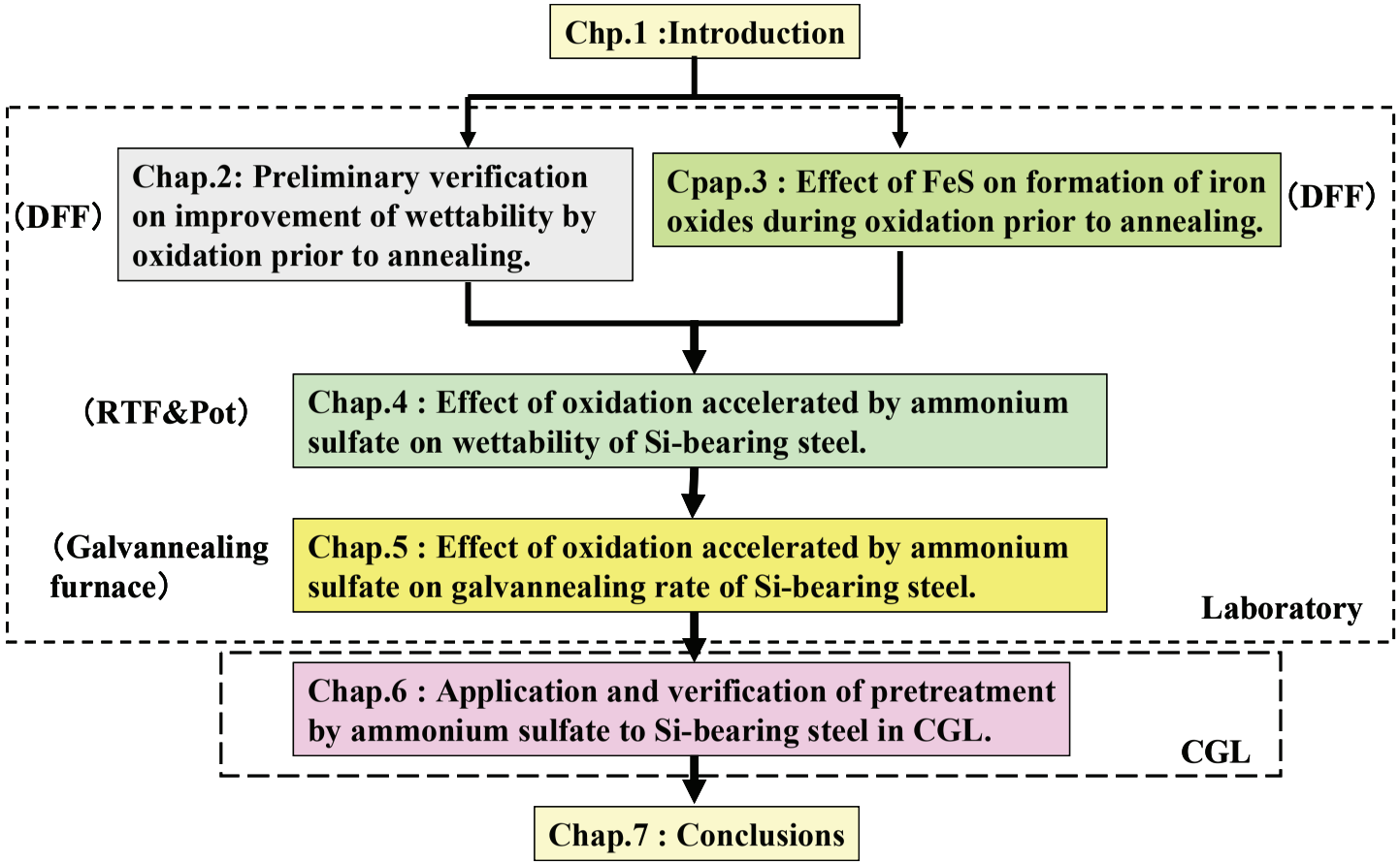


Fig.1-15 The correlation of each chapter.

第１章の参考文献

1) 内藤誠章, 武田幹治, 松井良行, "製銑技術の 100 年," 鉄と鋼, Vol.**100** (2014), No.1, pp. 2-30.

2) 日本自動車工業会, 日本の自動車工業, (2008)

3) JFE２１世紀財団: 自動車用ハイテン, (2008), p.10.

4) 瀬戸一洋, "自動車用先進ハイテンとその適用事例," ふぇらむ, Vol.**18** (2013), No.12, pp. 726-731.

5) 杉山隆司, "高強度鋼板の車体への適用の変遷," 塑性と加工, Vol.**46** (2005), No.534, pp. 8.

6) F.O. Wood, "Deicing Salt Usage in North America," Corrosion/78, Vol.**7** (1978)

7) 日本鉄鋼連盟, 鉄鋼需給統計月報, (2005)

8) 藤田　栄, 梶山浩志, , "自動車車両における防錆鋼板の穴あき腐食と防食機構," 材料と環境, Vol.**50** (2001), No.3, pp. 115-123.

9) 加藤千昭, "自動車用表面処理鋼板の動向," 第 224 回塑性加工シンポジウム (2003), pp. 29-34.

10) 高木圭治, 中村秋彦, 田口　昇, 庄司政治, 本田昭芳, 栗原正典, "福山 No.2CGL の設備と操業," NKK 技報 (1991), No.135, pp. 34-42.

11) A.R.P. Ghuman and J.I. Goldstein, "Reaction Mechanisms for the Coatings Formed during the Hot Dipping of Iron in 0 to 10pct Al-Zn Baths at 450℃ to 700℃," Metall. Trans., Vol.**2** (1971), pp. 2903-2914.

12) M. Urednicek and J.S. Kirkaldy, "Mechanism of Iron Attack Inhibition Arising from Additions of Aluminium to Liquid Zn during Galvanizing at 450℃,".Z.Metallkd, Vol.**64** (1973), No.12, pp. 899-910.

13) 山口　洋, 久松敬弘, "薄鋼板の溶融亜鉛メッキにおける反応機構," 鉄と鋼, Vol.**63** (1977), No.7, pp. 1160-1169.

14) 日戸　元, 山崎桓友, 森田矩夫, 矢部克彦, 板東誠志郎, "溶融亜鉛めっき鋼板の合金化に

およぼす亜鉛浴中の Al の影響," 鉄と鋼, Vol.**70** (1984), No.14, pp. 1719-1726.

15) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀, "溶融亜鉛めっきの合金相形成におよぼす下地鋼板の組織と成分の影響," 鉄と鋼, Vol.**72** (1986), No.8, pp. 989-996.

16) 斉藤　実, 内田幸夫, 橘高敏晴, 広瀬祐輔, 久松敬弘, "溶融亜鉛めっきにおける初期合金層形成挙動," 鉄と鋼, Vol.**77** (1991), No.7, pp. 947-954.

17) 磯部　誠, 京野一章, 森戸延行, 安田　顕, "Al-Fe 合金化層の量と形態に及ぼす溶融亜鉛めっき条件の影響," 材料とプロセス, Vol.**6** (1993),1567

18) 稲垣淳一, 櫻井理孝, 渡辺豊文, "合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける合金化反応と皮膜構造," 鉄と鋼, Vol.**79** (1993), No.11, pp. 1273-1277.

19) C.E. Jordan and A.R. Marder, "Effect of Substrate Grain Size on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing," Metall. Trans., Vol.**28A** (1997), pp. 2683-2694.

20) Y. Adachi and M. Arai, "Transformation of Fe-Al phase to Fe-Zn phase on pure iron during galvanizing," Material Science and Engineering, Vol.**A254** (1998), pp. 305-310.

21) E. Baril and G. L`Esperance, "Studies of the morphology of the Al-rich interfacial layer formed during the hot dip galvanizing of steel sheet," Metall. Trans. A, Vol.**30A** (1999), pp. 681-695.

22) V. Furdanowicz and R. Shastry, "Distribution of Aluminum in Hot-Dip Galvanizied Coatings," Metall. Trans. A, Vol.**30A** (1999), pp. 3031-3044.

23) 飛山洋一, 加藤千昭, "溶融亜鉛めっきの Fe-Al 金属間化合物生成挙動に及ぼす素材成分の影響," 鉄と鋼, Vol.**89** (2003), No.1, pp. 38-45.

24) 鈴木善継, 伏脇祐介, 飛山洋一, 加藤千昭, "高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面欠陥発生支配因子の解明," 材料とプロセス, Vol.**18** (2005),1501

25) H. Bablik, T. Gotzl and P. Kuraczka, "Die Ursache der Hemmwirkung von Aluminium in Verzinkbadern," Werkst. Korr., Vol.**2** (1951), pp. 31.

26) 浦井正章, 有村光史, 寺田　誠, 山口雅彦, 堺　裕彦, 野村伸吾, "合金化溶融亜鉛めっき鋼板のパウダリング特性に及ぼすめっきならびに合金化条件の影響," 鉄と鋼, Vol.**77**

(1991), No.7, pp. 971-978.

27) 高村日出夫, 加藤千昭, 望月一雄, 森戸延行, "溶融 Zn 中ドロスの存在状態," 鉄と鋼, Vol.**81** (1995), No.8, pp. 815-820.

28) 大西正巳, 若松良徳, 佐々木輝憲, "Fe-Zn 拡散対における金属間化合物相の形成について," 日本金属学会誌, Vol.**37** (1973), No.7, pp. 724-730.

29) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正巳, "Fe-Zn 系における δ 1 相の拡散係数," 日本金属学会誌, Vol.**41** (1977), pp. 664-669.

30) 若松良徳, 大西正巳, "鉄鋼の溶融亜鉛めっきにおける金属間化合物相の成長の律速過程," 鉄と鋼, Vol.**69** (1983), No.1, pp. 80-86.

31) 中森俊夫, 渋谷敦義, "電気亜鉛めっき鋼板の加熱による合金化挙動," 鉄と鋼, Vol.**72** (1986), No.9, pp. 1343-1350.

32) 徳永良邦, 山田正人, "合金化溶融亜鉛めっき表面の合金化挙動," 鉄と鋼, Vol.**70** (1984), No.14, pp. 1727-1733.

33) 中森俊夫, 渋谷敦義, "溶融亜鉛めっき鋼板の合金化処理過程における恒温合金化挙動の推定," 鉄と鋼, Vol.**77** (1991), No.7, pp. 955-962.

34) 鈴木善継, 杉本芳春, 藤田　栄, "Si,Mn,P 添加高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化特性および耐パウダリング性に及ぼす内部酸化の影響," 表面技術, Vol.**58** (2007), No.3, pp. 183-190.

35) G.F. Bastin, F.J.J. Loo and G.D. Rieck, "A New Compound in the Iron-Zinc System," Z. Metallkde, Vol.**65** (1974), pp. 656-660.

36) P.J. Gellings, F.J.J. Loo and G.D. Rieck, "Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds," Z. Metallkde, Vol.**71** (1980), pp. 70-75.

37) 飛山洋一, 加藤千昭, 森戸延行, "合金化溶融亜鉛めっき鋼板の密着性に及ぼすめっき相構造の影響," 材料とプロセス, Vol.**4** (1991),1638

38) 飛山洋一, 京野一章, 安田　顕, 大和康二, "Zn 系めっき鋼板のプレス成形時の摺動性に及ぼす Fe-P めっきの影響," 材料とプロセス, Vol.**2** (1989),626

39) 大和康二, "溶融めっき鋼板の製造技術の進歩," 西山記念技術講座 (1991), pp. 1-37

40) 広瀬祐輔, 戸川　博, 住谷次郎, "シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性に及ぼす酸化-還元条件の影響," 鉄と鋼, Vol.**68** (1982), No.16, pp. 2551-2560.

41) B.C. DeCooman, "The Structure and Sub-Surface Structure of Continuously Annealed Sheet Steel," Trans. Indian. Inst. Met., Vol.**59** (2006), No.5, pp. 769-786.

42) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), p.22.

43) J.L. Arnold, F.C. Dunbar and C. Flinchum, "A Contribution to the Understanding of the Metallic Coating of iron Base Alloys," Metall.Trans. B, Vol.**8B** (1977), pp. 399-407.

44) 広瀬祐輔, 戸川　博, 住谷次郎, "シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性," 鉄と鋼, Vol.**68** (1982), No.6, pp. 665-672.

45) 小松厚志, 安藤　敦, 橘高敏晴, "酸化-還元加熱法における Si,Mn 添加鋼表層酸化物の変化と溶融亜鉛めっき性," 日新製鋼技報, Vol.**77** (1998), pp. 1-8.

46) I. Hertveldt, S. Claessens and B.C.De Cooman, "Hot dip galvanising and galvannealing of P and Mn strengthened TiNb IF steels," Mater. Sci. Technol., Vol.**17** (2001), pp. 1508-1515.

47) 橋本郁郎, 斉藤憲司, 野村正裕, 山本貴之, 武田裕之, "Mn,Si 含有鋼の溶融亜鉛とのぬれ性に及ぼす焼鈍雰囲気水蒸気分圧の影響," 鉄と鋼, Vol.**89** (2003), No.1, pp. 31-37.

48) 鈴木善継, 京野一章, "熱延鋼板の内部酸化層が冷間圧延後の再結晶焼鈍時における Si,Mn 表面濃化挙動に及ぼす影響," 表面技術, Vol.**55** (2004), No.1, pp. 48-55.

49) 高田良久, 末廣正芳, 杉山昌章, 瀬沼武秀, "Si,Mn 鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化挙動に及ぼす鋼中 Ni,Cu の影響," 鉄と鋼, Vol.**92** (2006), No.1, pp. 21-29.

50) E.M. Bellhouse and J.R. McDermid, "Selective Oxidation and Reactive Wetting of a 1.0 Pct Si- 0.5 Pct Al and 1.5 Pct Si TRIP-Assisted Steels," Metall. Trans.A, Vol.**41A** (2010), pp. 1539-1553.

51) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀, "溶融亜鉛めっき高張力鋼板のめっき密着性と合金化速度に与える鋼成分の影響," 鉄と鋼, Vol.**68** (1982), No.9, pp. 1404-1410.

52) 浦井正章, 有村光史, 堺. 裕彦, "極低炭素 Ti 系合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化挙動に及ぼす鋼中 P 濃度の影響," 鉄と鋼, Vol.**80** (1994), No.7, pp. 545-550.

53) 櫻井理孝, 森田正哉, 稲垣淳一, 山下正明, "Si 添加溶融亜鉛めっき鋼板の合金化挙動に及ぼす焼鈍後表面酸化物の影響," 材料とプロセス, Vol.**9** (1996),513

54) C.E. Jordan, R. Zuhr and A.R. Marder, "Effect of phosphorus surface segregation on iron-zinc reaction kinetics during hot-dip galvanizing," Metall. Trans., Vol.**28A** (1997), pp. 2695-2703.

55) 荒井正浩, 足立吉隆, 中森俊夫, 薄木智亮, "合金化溶融亜鉛めっき鋼板における Zn-Fe 合金相の析出・成長挙動に及ぼす鋼中 P の影響," 鉄と鋼, Vol.**83** (1997), No.11, pp. 713-718.

56) 藤林亘江, 飛山洋一, 京野一章, "溶融亜鉛めっき鋼板の合金化挙動に及ぼす焼鈍条件の影響," 材料とプロセス, Vol.**10** (1997),609

57) 橋本　哲, 田原健司, 濱田悦男, 櫻井理孝, 稲垣淳一, 鷺山　勝, "溶融亜鉛めっき鋼板の合金化に及ぼす鋼中の P の影響," 鉄と鋼, Vol.**84** (1998), No.10, pp. 727-733.

58) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), pp.139-141.

59) O. Kubaschewski, E.L. Evans and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1965), pp.421-429.

60) 鈴木善継, 杉本芳春, 藤田　栄, "1mass%Si 含有低炭素鋼の再結晶焼鈍時の表面濃化挙動に及ぼす鋼中 Mn 添加量の影響," 鉄と鋼, Vol.**93** (2007), No.7, pp. 489-497.

61) 磯部　誠, 京野一章, 戸塚信夫, "Si,Mn の表面濃化と溶融亜鉛めっき性におよぼす再結晶焼鈍の影響," 材料とプロセス, Vol.**8** (1995),649

62) 堀　雅彦, 中森俊夫, "Si 添加鋼の溶融亜鉛めっき性に及ぼす酸化および研削の影響," 材料とプロセス, Vol.**9** (1996),512

63) 堀　雅彦, 土岐　保, 中森俊夫, "Si 添加鋼の溶融亜鉛めっき性に及ぼす酸化および研削の影響," 材料とプロセス, Vol.**10** (1997),607

64) Y. Tobiyama, S. Fujita and T. Maruyama, "Improvement of Galvanizability of Silicon-bearing Steel by Electrodeposited Iron Coating Containing Oxygen," ISIJ

International, Vol.**52** (2012), No.1, pp. 115-120.

65) 姫野　誠, 吉原敬久, 四十万小二, 後藤実成, "Si 含有高張力鋼板の溶融亜鉛めっき性に及ぼす鉄前めっきの影響," 鉄と鋼 (1981), pp. S1000.

66) 海野　茂, 飛山洋一, 加藤千昭, 望月一雄, "Si 含有高鋼の焼鈍時 Si 表面濃化に及ぼす F-O プレめっきの影響," 材料とプロセス, Vol.**7** (1994),1512

67) 大居利彦, 高瀬朗, 大村雅紀, 島田聡一, "Si 含有鋼板の溶融亜鉛めっき密着性に与える Fe プレめっきの影響," 材料とプロセス, Vol.**7** (1994),603

68) 大居利彦, 高瀬朗, 大村雅紀, 島田聡一, "Si 含有鋼板の溶融亜鉛めっき密着性に与える Fe プレめっきの影響(2)," 材料とプロセス, Vol.**7** (1994),1513

69) 堀　雅彦, 薄木智亮, 中森俊夫, "溶融亜鉛めっき鋼板の Fe-Zn 反応に及ぼす Fe-C めっきの影響," 材料とプロセス, Vol.**7** (1994),602

70) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), pp.15-16.

71) I. Svedung and N.G. Vannerberg, "The influence of silicon on the oxidation properties of iron," Corros.　Sci. , Vol.**14** (1974), No.391-399.

72) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), p.85.

73) 伏脇祐介, 鈴木善嗣, 多田雅彦, 飛山洋一, 槙石規子, 杉本芳春, "Si 添加鋼の焼鈍時における Fe 酸化挙動," 材料とプロセス, Vol.**22** (2009),1407

74) 飛山洋一, 多田雅彦, 藤田　栄, 竹山雅夫, "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," 日本金属学会誌, Vol.**78** (2014), No.12, pp. 441-448.

第２章　酸化還元法による濡れ性改善の実験室的検証

２．１　緒言

酸化還元法を用いる場合には成分元素が還元鉄中を表面まで拡散しないように焼鈍条件を制約する必要があるという報告がある[1, 2]．焼鈍条件の制約は，酸化還元法の有効性を限定する．一方，第１章で酸化還元法の原理として述べた内部酸化の寄与が大きければ焼鈍条件に制約がなくなり，その有効性を確認できる．

そこで本章[3, 4]では，酸化還元法が珪素含有鋼板の濡れ性改善の手法として有効かどうかを，電析鉄層を用いたモデル実験により検証することを目的とする．まず，電析条件の選択により電析鉄層中の酸素含有率を制御し，酸素含有電析鉄層および無酸素電析鉄層を作成する．次に，これら材料に対して焼鈍および溶融めっきを施し，珪素の焼鈍時の表面濃化および濡れ性に及ぼす電析鉄層中の酸素の影響を明確にする．以上の結果から，鋼中の酸素ポテンシャルを上げ珪素を内部酸化することが濡れ性改善に対してどのように寄与するかを明らかにし，酸化還元法の有効性について考察する．

２．２　実験方法

厚さ 0.7mm の高張力鋼板の冷間圧延材をめっき素材とした．素材の化学成分を Table 2-1 に示す．

幅 100ｍｍ，長さ 200ｍｍの板を冷延素材からせん断した．素材には，電解脱脂に引き続き塩酸酸洗を施し，電気めっきを施した．Table 2-2 に浴組成および電析条件を示す．浴組成と電析鉄層中の酸素，炭素濃度との関係を見るために，電析浴中のクエン酸３ナトリウムの組成を 0～50 $g \cdot dm^{-3}$ の範囲で変化させた．さらに，クエン酸３ナトリウム 10 $g \cdot dm^{-3}$ 添加の浴に硫酸鉄（Ⅲ）を 0～35.8 $g \cdot dm^{-3}$ 加え，Fe^{3+} 濃度の影響を見た．

濡れ性を調査するためのめっき実験には，クエン酸３ナトリウム無添加および 10 $g \cdot dm^{-3}$ 添加の浴から電析した付着量 0～10 $g \cdot m^{-2}$ の電析鉄層を有する鋼板を供した．

Table 2-1 Chemical Compositions of steel.(mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.0040	0.80	0.29	0.097	0.008

Table 2-2　Conditions of iron electroplating.

Bath compositions	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	300 g・dm^{-3}
	Na_2SO_4	50 g・dm^{-3}
	$Na_3C_6H_5O_7$	0-40 g・dm^{-3}
	$Fe_2(SO_4)_3$	0-35.8 g・dm^{-3}
	(as Fe^{3+}	0-10 g・dm^{-3})
Bath temperature	333K	
*p*H	1.8	
Current density	100 A・dm^{-2}	
Flow rate	60 m・min^{-1}.	

電析鉄層中の酸素を酸素・窒素分析装置により測定した．黒鉛ルツボ中で溶解した試料中の酸素を一酸化炭素として抽出し，二酸化炭素に酸化した後，赤外吸収法により分析した．電析した鋼板の酸素質量から鋼板の酸素質量を差し引くことで電析鉄層中の酸素質量を求めた．この酸素質量を電析鉄の付着量で除することにより電析鉄層中の酸素濃度を求

めた．また，炭素濃度分析には炭素・硫黄分析装置を用い，酸素気流中セラミックるつぼ中で溶解した試料から炭素を二酸化炭素として抽出し，これを赤外吸収法により分析した．電析鉄層中の炭素濃度も，酸素濃度と同様の方法で求めた．

溶融亜鉛めっきを Fig.2-1 に示す竪型溶融亜鉛めっき装置で行った．

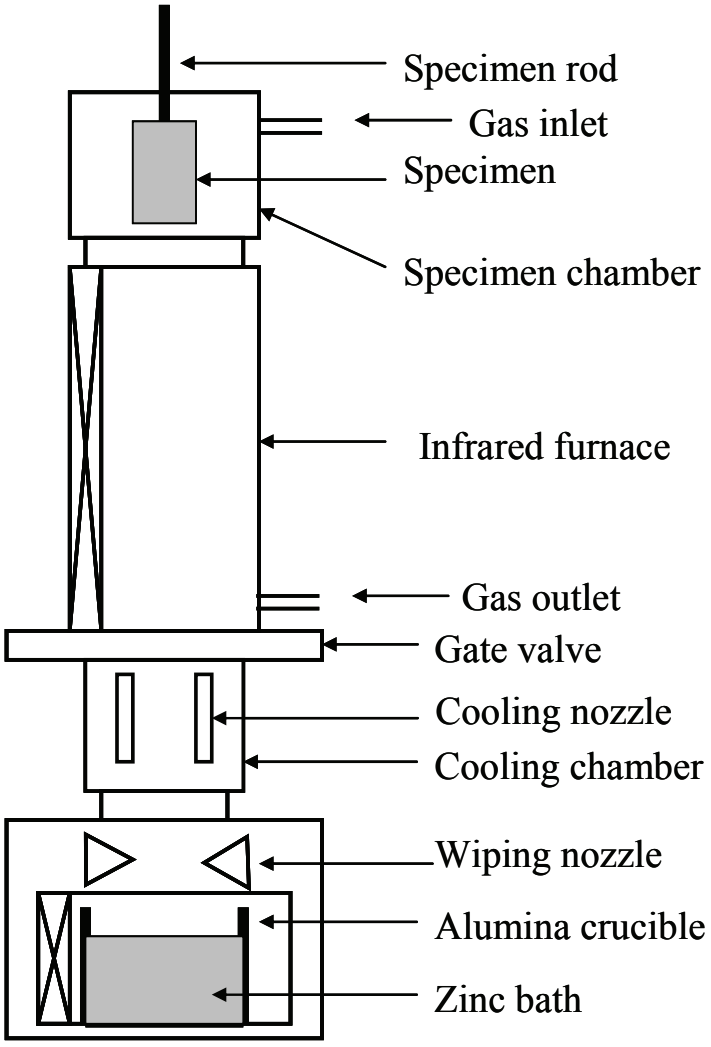


Fig.2-1 Layout of the galvanizing simulator.

幅 70ｍｍ，長さ 180mm の板を，電析した鋼板から切り出した．まず，5vol%H_2-N_2，露点 253K に調整した雰囲気中，赤外加熱炉内で鋼板を昇温速度 15 K･s^{-1} で 1123K まで昇温し，1～90s 間保持した．次に，鋼板を浴温 743K まで冷却した後，アルミニウム濃度 0.145mass%の溶融亜鉛浴に１s 浸漬することでめっきした．めっき後，浴上に設置されたワイパーから窒素ガスを鋼板に吹き付けることによりめっき付着量を約 50g･m^{-2}に調整した．また，試料を 1123K に 40s 保持後，めっきを施さずに室温まで窒素ガスで冷却することで分析用の焼鈍材を作成した．

めっきした材料の濡れ性を Table2-3 に示す評点に従い５段階で評価した．レーティングは，めっき面中の不めっき部の面積比率によった．不めっきの発生の全くないものを評点５とした．

焼鈍材の深さ方向の元素分布調査を GDS で行った．試料表面の分析にはスパッタ速度 2nm･s^{-1}, 電析鉄層／鋼板界面の分析にはスパッタ速度 10 nm･s^{-1} の条件で分析した. また，焼鈍中に濃化した表面酸化物を FT-IR により入射角 70° の条件で同定した．

Table 2-3 Rating of bare-spot defects.

Index	Bare-spot area ratio(%)
5	0
4	0-0.02
3	0.02-0.05
2	0.05-5
1	more than 5

２．３　実験結果

２．３．１　電析鉄層中の酸素および炭素濃度に及ぼす浴中クエン酸３ナトリウム濃度の影響

Fig.2-2 に，電析浴中のクエン酸３ナトリウム濃度と電析鉄層中の酸素濃度，炭素濃度との関係を示す．浴は，硫酸鉄（Ⅲ）を含有しない．クエン酸３ナトリウム無添加の場合，酸素は 0.2mass%程度しか含有されなかった．しかし，酸素濃度は，電析浴中へのクエン酸３ナトリウムの添加で急激に増加し，クエン酸３ナトリウム量が 10 g･dm^{-3}時には酸素は約 4mass%含有された．クエン酸３ナトリウム量が 10 g･dm^{-3}以上では，酸素濃度の増加は緩やかになった．一方，炭素濃度は浴中のクエン酸３ナトリウム濃度に影響されず，クエン酸３ナトリウム量が 40 g･dm^{-3}の場合でも炭素濃度は 1mass%以下であった．

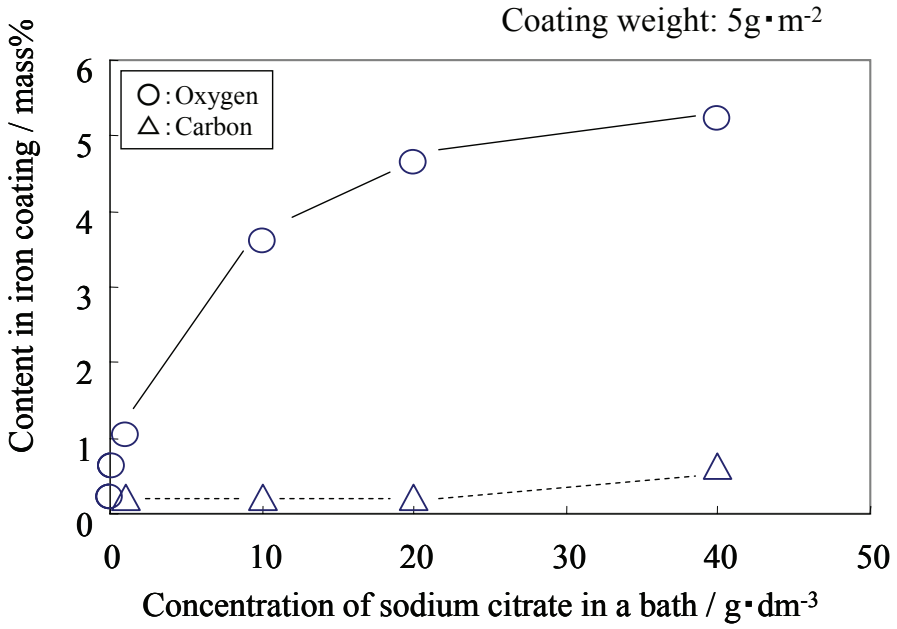


Fig.2-2　Effect of concentration of sodium citrate on oxygen and carbon contents in electrodeposited iron coatings.

Fig.2-3 に，浴中 Fe^{3+}濃度と電析鉄層中の酸素濃度との関係を示す．Fe^{+3}を添加しない場合，電析鉄層中に酸素が約 4mass%含有された．また，浴中 Fe^{3+}濃度が 3 $g \cdot dm^{-3}$まで増加すると電析鉄層中の酸素濃度は 7mass%まで増加した．一方，3 $g \cdot dm^{-3}$以上の Fe^{3+}添加量で電析鉄層中の酸素濃度の増加は緩やかになった．

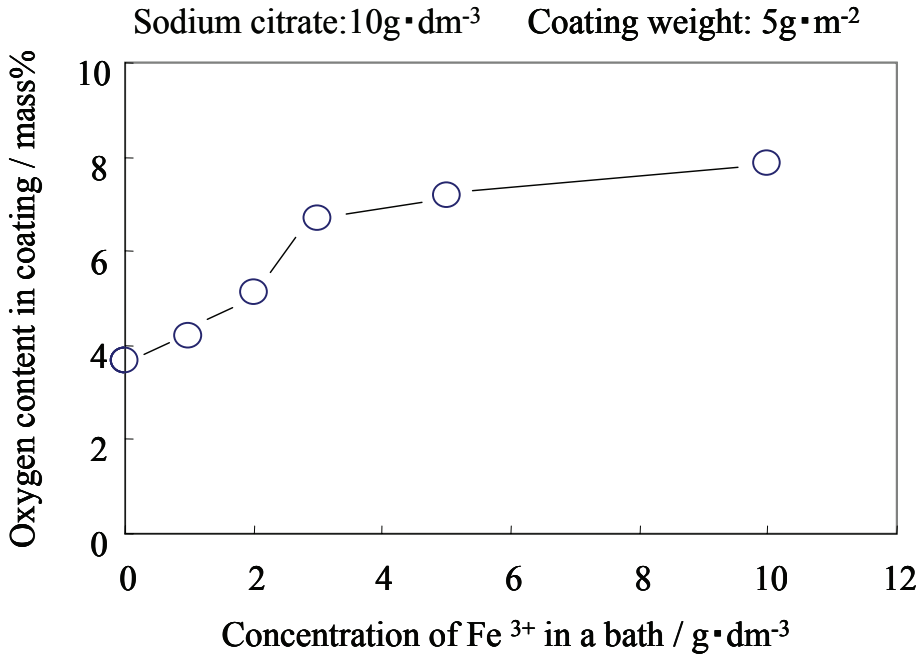


Fig.2-3　Effect of concentration of Fe^{3+} on oxygen content in electrodeposited iron coatings.

２．３．２　珪素含有鋼板の濡れ性に及ぼす電析鉄層の厚さおよび酸素濃度の影響

クエン酸３ナトリウム 10 $g \cdot dm^{-3}$含有する浴から電析した酸素を 4 mass%含有する電析鉄層（酸素含有電析鉄層）を有する鋼板に対して溶融亜鉛めっきを施した場合の濡れ性について，クエン酸３ナトリウムを添加しない浴から電析した電析鉄層（無酸素電析鉄層）との比較で調査した．

Fig.2-4 に，濡れ性と電析鉄層の付着量との関係を示す．濡れ性は，Table2-3 に示した評

点により評価し，４枚のめっき板の平均値を示した．無酸素電析鉄層を施した場合，濡れ性は電析鉄層の付着量の増加にともない改善された．しかし，不めっきの発生を完全に抑制するには 10 g･m^{-2} の付着量を必要とした．一方，酸素含有電析鉄層の場合，付着量 3 g･m^{-2} でも濡れ性は評点４まで改善され，付着量 5 g･m^{-2} 以上で不めっきの発生は完全になくなった．これらの結果は，濡れ性の改善に電析鉄層中の酸素が重要な役割を担っていることを示唆する．

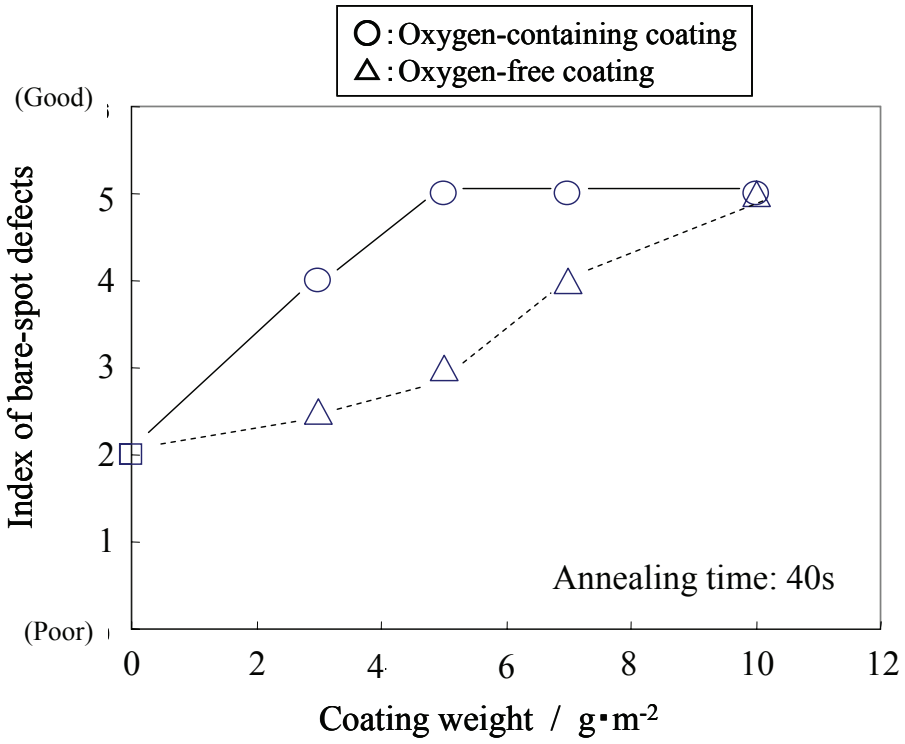


Fig.2-4 Effect of coating weight and oxygen content in the iron coating on index of bare-spot defects.

Fig.2-5 に，鉄層を電析した鋼板の濡れ性と焼鈍時間との関係を電析鉄層がない場合との比較で示す．電析鉄層のない場合，焼鈍時間 1s でも濡れ性は悪く，焼鈍時間が 90s まで長くなると，濡れ性はさらに劣化した．無酸素電析鉄層を施した場合，焼鈍時間 1s では良好であった濡れ性は焼鈍時間の増加により劣化した．一方，酸素含有電析鉄層の場合，焼鈍時間 90s まで良好な濡れ性が確保された．

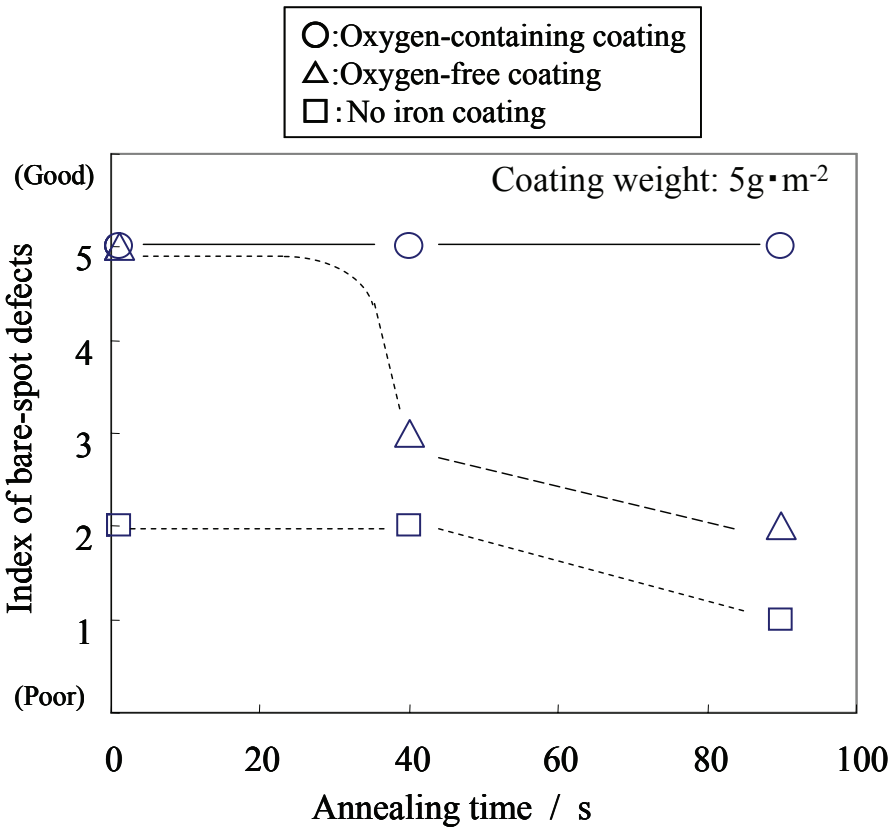


Fig.2-5　Effect of annealing time on index of bare-spot defects.

２．３．３　電析鉄層を有する鋼板の焼鈍時表面濃化挙動

Fig.2-6(A)に無酸素電析鉄層を施した鋼板の焼鈍材の GDS プロファイルを，Fig.2-6(B)に酸素含有電析鉄層を施した鋼板の焼鈍材の GDS プロファイルを示す．無酸素電析鉄層の場合，焼鈍材の表面には深さ 10nm 程度の範囲に珪素および酸素の濃化が見られた．一方，酸素含有電析鉄層の場合，鋼中成分の表面濃化は認められなかった．

Fig.2-7 に，電析鉄層を有する鋼板の焼鈍材の FT-IR スペクトルを電析鉄層がない鋼板との比較で示す．電析鉄層がない焼鈍材および無酸素電析鉄層を有する焼鈍材には，SiO_2 を示す吸収帯が確認された．一方，酸素含有電析鉄層の場合，いずれの吸収帯も見られなかった．

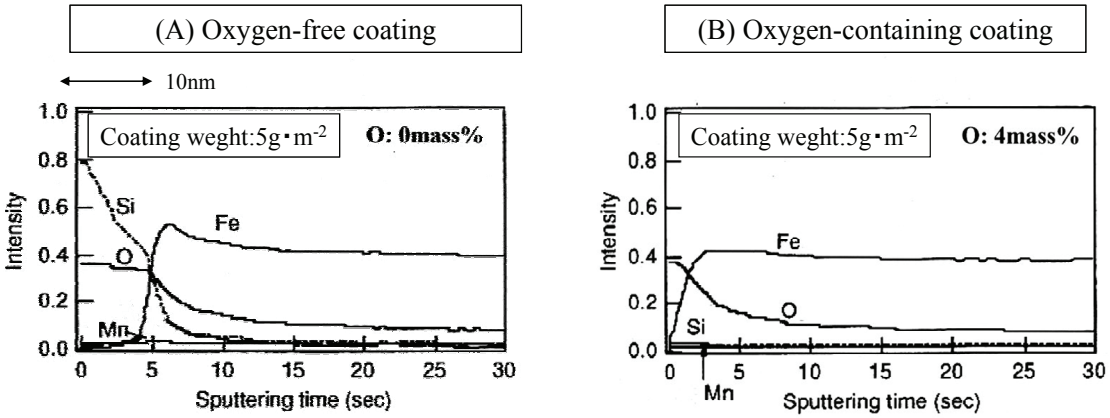


Fig.2-6 GDS depth profiles of annealed silicon-bearing steel sheets, with the oxygen-free coating and the oxygen-containing coating. (annealed for 40s)

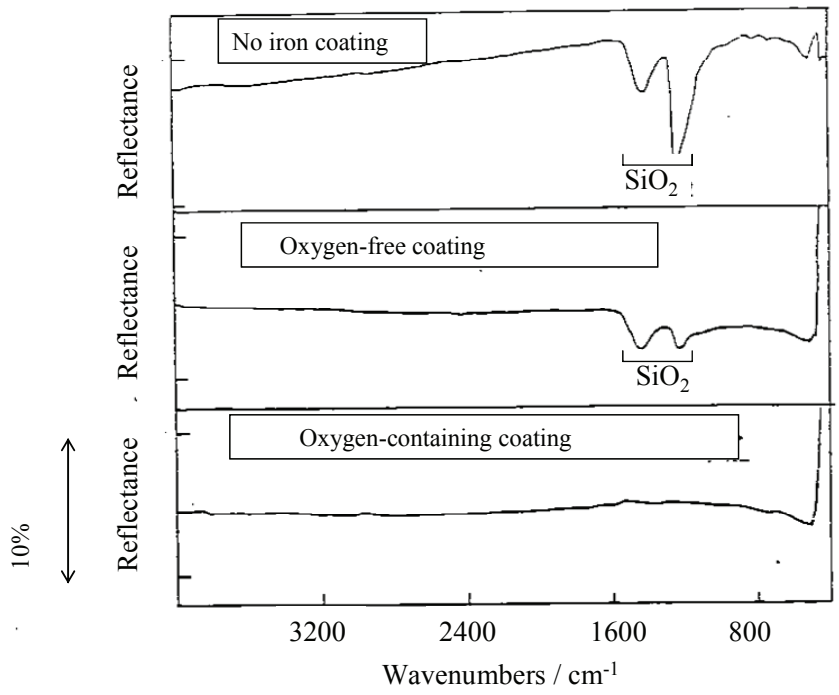


Fig.2-7 FT-IR spectra of steel sheets with and without the iron coating, annealed for 40s.

Fig.2-8 に，GDS による電析鉄層／鋼板界面の濃度プロファイルを示す．酸素含有電析鉄層の場合，付着量 5 g･m^{-2} の電析鉄層と鋼板との界面に相当する深さ約 0.6μm 近傍には珪素,マンガンおよび酸素のピークが見られた．一方，無酸素電析鉄層にはこのようなピークは見られなかった．

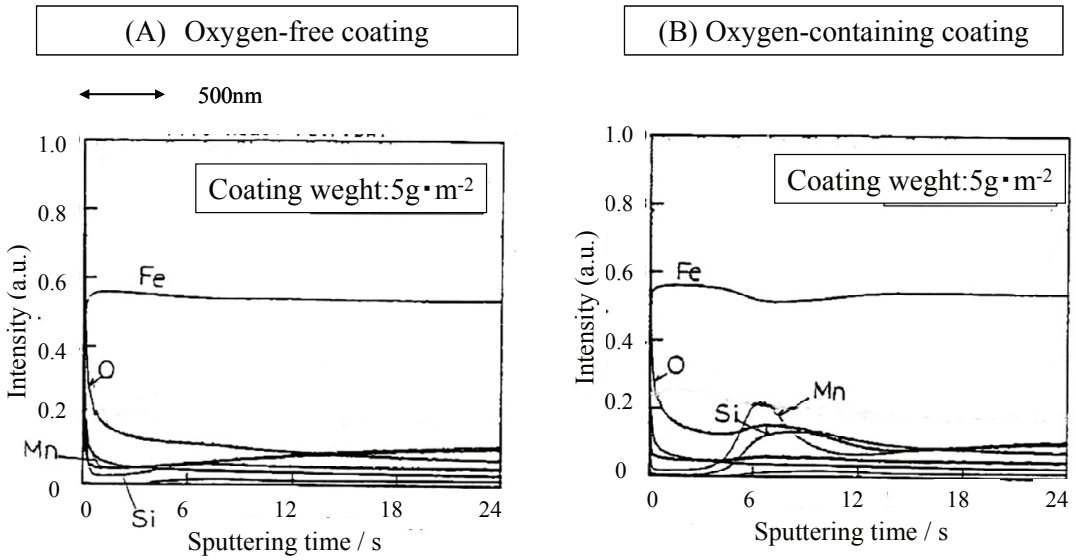


Fig.2-8　GDS depth profiles of annealed silicon-bearing steel sheets, with the oxygen-free coating and the oxygen-containing coating. (annealed for 40s)

２．４　考察

２．４．１　電析鉄層中への酸素の取り込み

クエン酸３ナトリウム 10 g･dm^{-3} 添加した浴から電析した鉄層は約 4mass%の酸素を含有するのに対し，クエン酸３ナトリウム無添加の浴から電析した電析鉄層は 0.2mass%の酸素しか含有しなかった．また，浴へのクエン酸３ナトリウムの添加により，電析鉄層中の炭素量は増加しなかった．本結果から，クエン酸が電析鉄層中に取り込まれるという機構は考えにくい．

クエン酸は鉄めっきの錯化剤として作用することが知られている[5]．電析鉄層中に酸素が含有されるためには電析浴中のクエン酸３ナトリウムが必須であり，電析鉄層中の酸素質

量はクエン酸３ナトリウム含有浴中で Fe^{+3} 濃度の増加に伴い増加することから，クエン酸により錯化された Fe^{+3} が電析鉄層中への酸素含有に重要な役割を担っていると考えられる．また，浴中に Fe^{+3} を添加しない場合でも，電析鉄層中には酸素が約 4mass%含有された．これは，浴中の Fe^{+2} が空気により酸化される，または電析中に陽極で酸化されるために浴中に Fe^{+3} が存在することを示している．

浴中の Fe^{3+} 濃度が 10 $g \cdot dm^{-3}$ の時，(2-1)式の溶解度積 2.5×10^{-39} [6]から $Fe(OH)_3$ の水酸化物生成臨界 *p*H は 1.4 と計算される．

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \qquad (2\text{-}1)$$

この値は浴の *p*H 1.8 より低い．しかし，浴中の Fe^{3+} はクエン酸により錯化しているので水酸化物として沈殿しない．同様に，(2-2)式の反応の溶解度積 2.2×10^{-15} [6]および浴中の Fe^{2+} 濃度 60.3 $g \cdot dm^{-3}$ から $Fe(OH)_2$ の水酸化物生成臨界 *p*H は 6.7 となる．

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad (2\text{-}2)$$

硫酸浴での電析において，カソード近傍の *p*H は水素発生のため上昇することが報告されている[7]．実験条件における Fe^{+3} の水酸化物生成臨界 *p*H は，Fe^{+2} の水酸化物生成臨界 pH より低い．したがって，電析中にカソード近傍での *p*H 上昇によりクエン酸錯体から解離した Fe^{+3} の水酸化物の析出が起こる．一方，カソード近傍の *p*H は Fe^{2+} の水酸化物生成臨界 *p*H の値まで到達せず，Fe^{2+} は $Fe(OH)_2$ を生成することなく鉄として電析する．以上より，Fe^{+3} の水酸化物が電析中にめっき層に共析するために，電析鉄層に酸素が含有されたと考察される．

２．４．２　焼鈍時の珪素表面濃化抑制における電析鉄層に取り込まれた酸素の役割

Fig.2-9 に，酸素含有電析鉄層が焼鈍時に珪素の表面濃化を抑制する機構を表す模式図を示す．

(Step A)　無酸素電析鉄層の場合，珪素は焼鈍中電析鉄層中を拡散する．

(Steps B&C)　焼鈍中，珪素は電析鉄層表面まで拡散し，選択酸化により鋼板表面に SiO_2 として表面濃化する．SiO_2 が鋼板表面に生成するため，40s.以上の焼鈍後，無酸素電析鉄

層を有する鋼板の濡れ性は劣化する[1, 8].

(Step D)　酸素含有電析鉄層には, $Fe(OH)_3$ が存在する. $Fe(OH)_3$ コロイドは, 脱水し 573K でヘマタイトになることが報告されている[9]. 焼鈍温度までの加熱中, $Fe(OH)_3$ は次式に従い金属相中に酸素および水素を放出しながら脱水し Fe_2O_3 を生成すると考えられる.

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\underline{O} + 6\underline{H} \quad (2\text{-}3)$$

(Step E)　Fe_2O_3 は, 焼鈍温度 1123K で (2-4) 式による反応により電析鉄層中の鉄と FeO を生成する.

$$Fe_2O_3 + Fe \rightarrow 3FeO \quad (2\text{-}4)$$

(Step F)　Table 2-4 に, 熱力学データから計算される 1123K における 2 相(または 3 相)共存の酸素分圧をまとめる[10]. FeO と鉄の共存のための酸素分圧　$\log(P_{O_2}/Pa) = -12.6$ では, 珪素は FeO 下にできる酸素ポテンシャル勾配により電析鉄層／鋼板界面近傍に SiO_2 や Fe_2SiO_4 のような内部酸化物を形成する.

これらの反応は, 珪素を捕捉し表面までの移動を抑制する. Borg らによって報告されている拡散係数[11] $5.15\times10^{-15}\ m^2s^{-1}$ を用いて, 珪素の拡散距離は 1123K, 90s で約 0.7 μ m と計算される. 電析鉄層／鋼板界面下のこの体積中の珪素の質量は, 鋼中珪素含有率 0.8mass%の場合 44 $mg\cdot m^{-2}$ と見積もられる. この質量の珪素の内部酸化のために必要な酸素質量は, 二酸化珪素の場合 50 $mg\cdot m^{-2}$, Fe_2SiO_4 の場合 101 $mg\cdot m^{-2}$ となる. 一方, 酸素濃度 4mass%, 付着量 5 $g\cdot m^{-2}$ の電析鉄層中の酸素質量は 200$mg\cdot m^{-2}$ となる. この酸素質量は, 内部酸化物の完全な生成に必要な質量の 2-4 倍にあたる.

(Step G)　珪素は電析鉄層／鋼板界面近傍で酸素と反応し内部酸化物を生成するため, 表面での珪素酸化物の濃化が抑制され, 濡れ性が改善される. 鋼板／電析鉄層界面下に, 珪素の拡散によって生じる枯渇層が形成される.

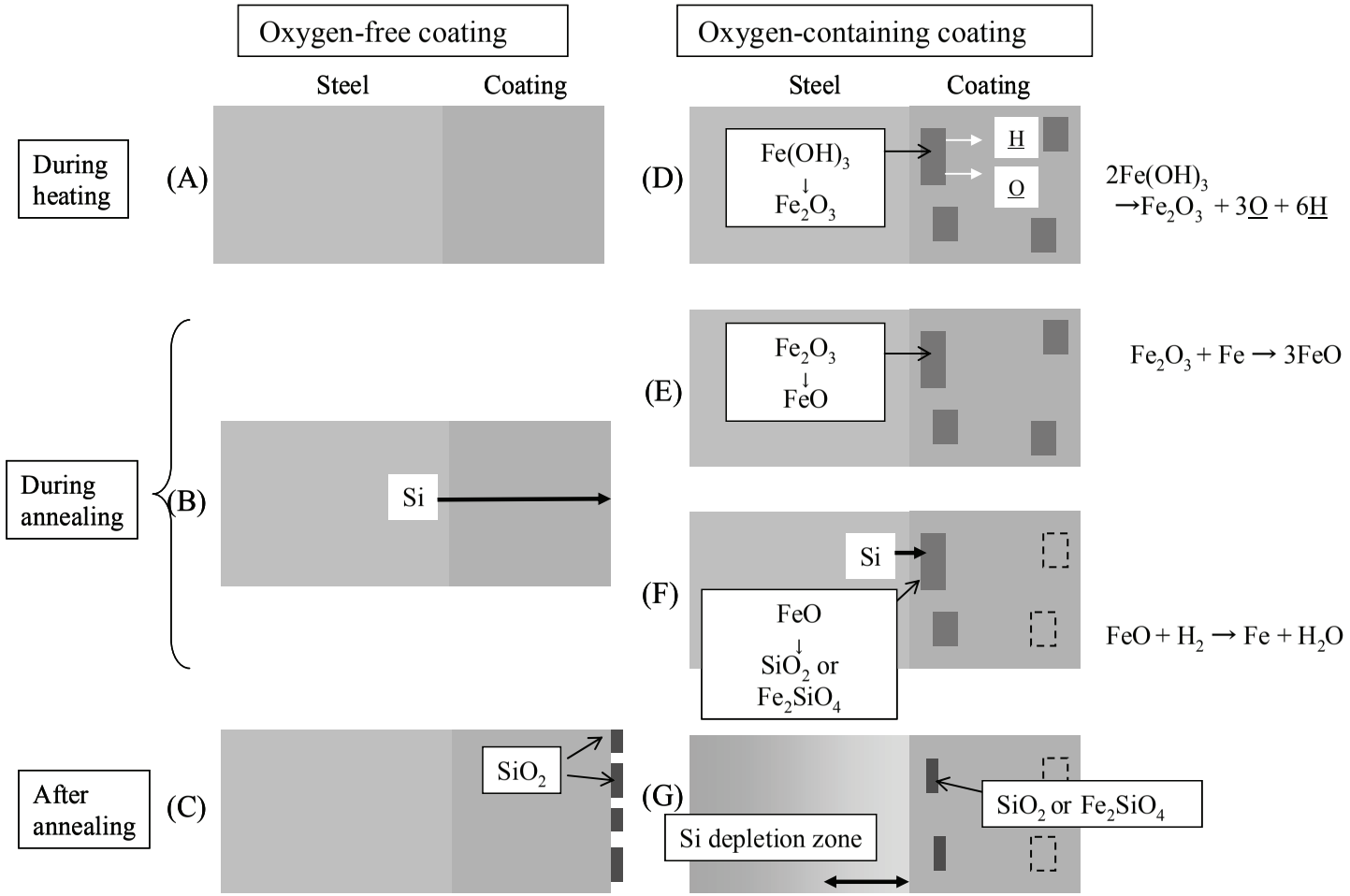


Fig.2-9 Schematic illustrations showing the mechanism for preventing the surface segregation of silicon by the oxygen-containing coating.

Table 2-4 Oxygen pressures of two (or three) phase equilibrium at 1123K.[10]

Oxides	Log(P_{O_2}/Pa)
Fe_3O_4-Fe_2O_3	-3.5
FeO-Fe_3O_4	-11.0
Fe-FeO	-12.6
Fe-Fe_2SiO_4-SiO_2	-13.8
Si-SiO	-27.9

以上の電析鉄層の酸素の有無による濡れ性改善効果の差から，酸素含有電析鉄層による濡れ性の改善は電析鉄層中の酸素により珪素が内部酸化し鋼板内部に捕捉されることに起因することが明らかになった．すなわち，酸化還元法による濡れ性改善における珪素の内部酸化の寄与は大きく，本方法は焼鈍条件に影響されない有効な濡れ性改善技術であることが示唆された．

２．５　結論

酸化還元法による濡れ性改善の有効性を検証するためのモデル実験として，焼鈍前の鋼板に電析鉄層を施し電析鉄層中に酸素を意図的に含有させることで，表面濃化挙動および濡れ性に及ぼす酸素の影響を見た．

１．クエン酸含有浴から電析された鉄層は酸素を 4mass%以上含有した．この酸素は，電析中に Fe^{3+}の水酸化物が取り込まれることに由来する．

２．酸素含有電析鉄層は，焼鈍中の珪素の表面濃化抑制により珪素含有鋼板の濡れ性を改善した．これは，焼鈍中に鋼中の珪素が酸素含有電析鉄層中の酸素と反応し，内部酸化物を生成するためである．

３．酸化還元法による濡れ性改善における珪素の内部酸化の寄与は大きく，本方法は焼鈍条件に影響されない有効な濡れ性改善技術であることが示された．

第２章の参考文献

1) 広瀬祐輔, 戸川　博, 住谷次郎, "シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性に及ぼす酸化-還元条件の影響," 鉄と鋼, Vol.**68** (1982), No.16, pp. 2551-2560.

2) 小松厚志, 安藤　敦, 橘高敏晴, "酸化-還元加熱法における Si,Mn 添加鋼表層酸化物の変化と溶融亜鉛めっき性," 日新製鋼技報, Vol.**77** (1998), pp. 1-8.

3) 海野　茂, 飛山洋一, 加藤千昭, 望月一雄, "Si 含有高鋼の焼鈍時 Si 表面濃化に及ぼす Fe-O プレめっきの影響," 材料とプロセス, Vol.**7** (1994),1512

4) Y. Tobiyama, S. Fujita and T. Maruyama, "Improvement of Galvanizability of Silicon-bearing Steel by Electrodeposited Iron Coating Containing Oxygen," ISIJ International, Vol.**52** (2012), No.1, pp. 115-120.

5) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二, "亜鉛－鉄合金電気めっき鋼板の諸特性," 鉄と鋼, Vol.**66** (1980), No.7, pp. 807-813.

6) A.J. Bard: 溶液内イオン平衡, 化学同人, (1975), p.196.

7) 福島久哲, 秋山徹也, 李在夏, 山口雅彦, 東　敬, "硫酸塩浴からの亜鉛－鉄族金属合金電着過程について," 金属表面技術, Vol.**33** (1982), No.11, pp. 574-578.

8) 広瀬祐輔, 戸川　博, 住谷次郎, "シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性," 鉄と鋼, Vol.**68** (1982), No.6, pp. 665-672.

9) 今坂公宣, 金武佑介, 末廣純也, 原　雅則, "水酸化鉄コロイド水溶液中でのグラファイトアーク放電を用いた磁性酸化鉄ナノ粒子の生成," 電学論 A, Vol.**126** (2006), No.5, pp. 349-354.

10) O. Kubaschewski, E.L. Evans and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1965), pp.421-429.

11) R.J. Borg and D.Y. F.Lai, "Diffusion in Fe-Si Alloys," J. Applied Physics, Vol.**41** (1970), pp. 5193-5200.

第３章　焼鈍前酸化における鉄酸化物形成に及ぼすFeSの効果

３．１　緒言

第２章では，珪素含有鋼板の濡れ性改善に酸化還元法が有効であることを示した．本方法は，既存の酸化還元型CGLにおいて実現できるため設備的に有利な方法である．

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珪素含有鋼[1)]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[2)]．

本章では，珪素含有鋼板を素材としたＧＡを低廉に製造することを目的に，既存の酸化還元型CGLにおいて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う．第１章で述べた珪素含有鋼の酸化を促進させるための考え方から，鉄の硫化物を焼鈍前酸化中に意図的に生成させることに着目する．すなわち，鉄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[3)]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る[4)]．

３．２　実験方法

実験には，Table 3-1に組成を示す珪素含有率の異なる厚さ1.0㎜の冷延鋼板の未焼鈍材を用いた．

酸化実験には，幅70㎜，長さ180㎜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として，溶液を鋼板片面にバーコーターで塗布し，引き続き393Ｋで120s乾燥させた．硫黄付着量を調整する場合には，塗布溶液の濃度を変化させた．

Table 3-1　Chemical compositions of steels. (mass%)

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

鋼板上の硫黄を炭素・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．硫酸系溶液処理した鋼板の硫黄質量から未処理の鋼板の硫黄質量を差し引くことで鋼板上の硫黄質量を求めた．また，塗布後乾燥した試料に対し，EPMA による硫黄の面分析を行った．

酸化実験を Fig.2-1 に示す溶融亜鉛めっき装置の赤外加熱炉で行った．酸素分圧 25～100Pa の N_2-O_2 混合ガスを 293K 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 25dm^3･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 10K･s^{-1} で 723～1123K まで昇温し，1s 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・窒素分析装置の黒鉛ルツボ中で試料を溶解し赤外吸収法により酸素を分析した．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 mm を測定後，この鋼板の酸素濃度 X_1 mass%を分析した．酸化物中の酸素質量 W_0 g･m^{-2} を，これらの値と硫酸系溶液処理前の鋼板の酸素濃度 X mass%から鉄の密度 7.9g･cm^{-3} を用いて次式により算出した．

$$W_0=79\times t\times(X_1-X) \qquad (3\text{-}1)$$

本研究では，この酸化物中の酸素質量 W_0 g･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鉄の酸化物以外に珪素またはマンガンの酸化物，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鉄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質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：50kV，管電流：250mA）にて行った． Fe_2O_3：

（104）面，Fe_3O_4：（511）面，Fe0：（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．

３．３　結果

３．３．１　珪素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.3-1 に，1.4mass%珪素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．硫黄質量 31mg･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，硫黄質量 59mg･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．

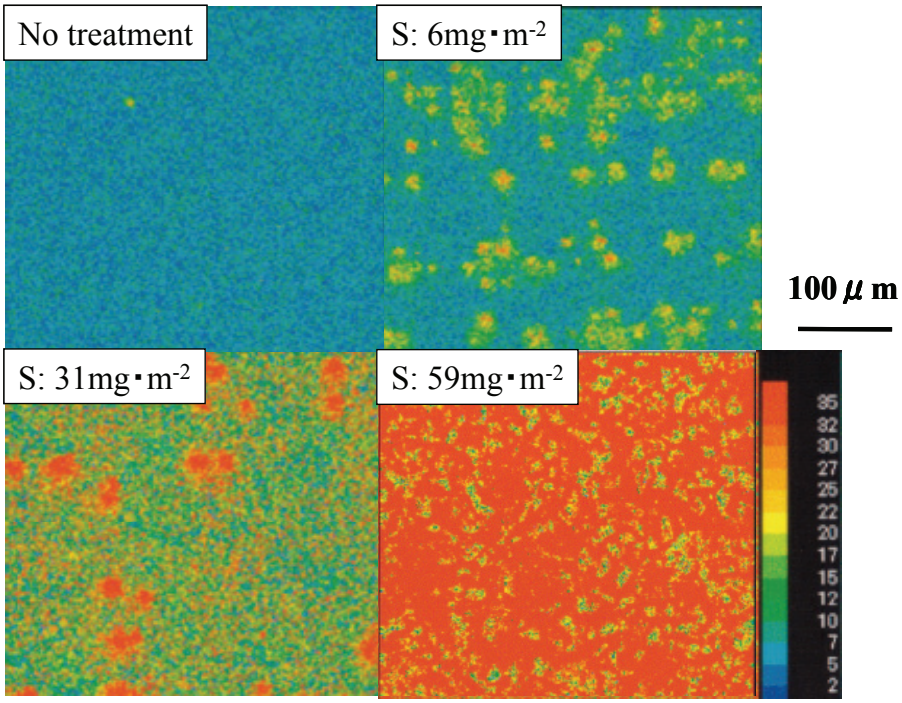


Fig.3-1　EPMA elemental mapping images of S for the surface of 1.4mass% Si steel treated with ammonium sulfate.
The steel was coated with ammonium sulfate solution followed by drying before oxidation.

1.4mass%珪素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，雰囲気の酸素分圧 100Pa,酸化温度 923K 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質量との関係を Fig.3-2 に示す．硫黄質量約 100mg･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倍近い質量であった．

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 *p*H 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．

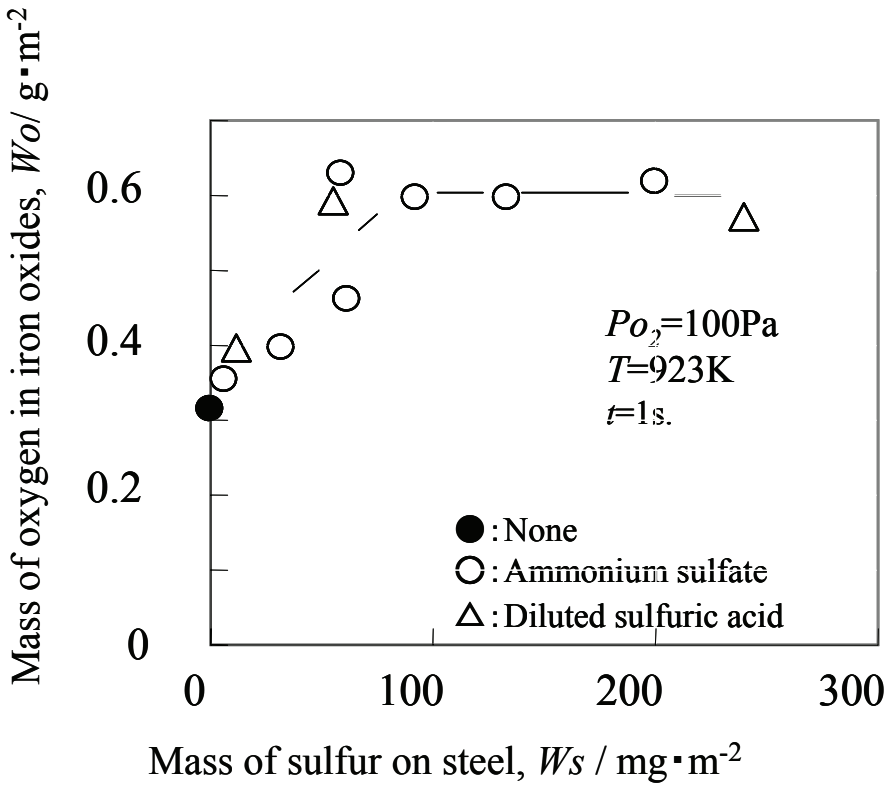


Fig.3-2　Effect of mass of sulfur on the oxidation of 1.4mass%Si steel.

Fig. 3-3 は，雰囲気の酸素分圧 100Pa 時に酸化温度を 723～923K の範囲で変化させた場合の鉄酸化物量と鋼中珪素含有率との関係およびそれに及ぼす硫黄質量 90mg・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珪素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，鉄酸化物量は珪素無添加鋼板の水準に保たれていた．また，珪素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．

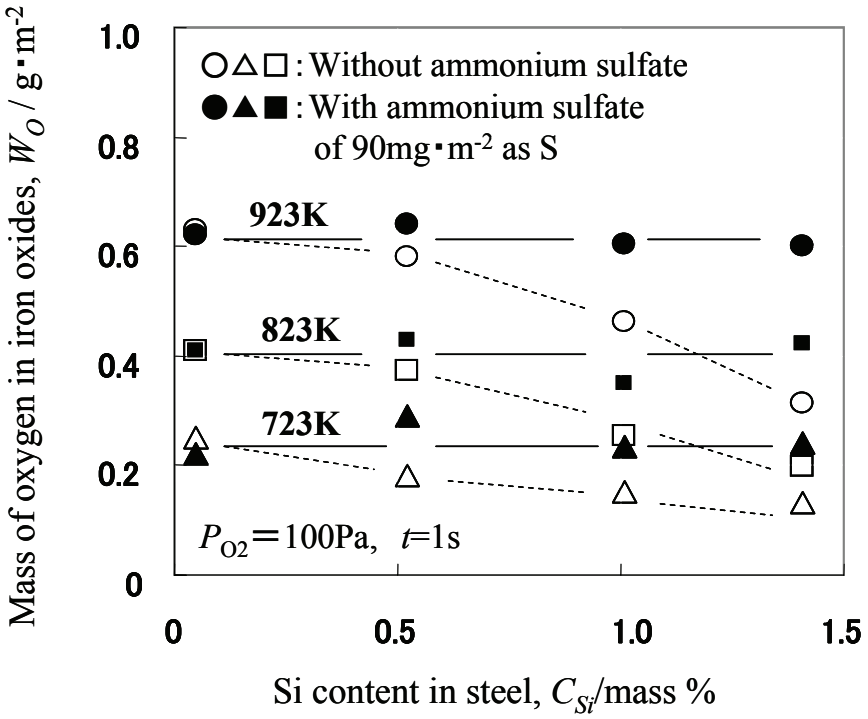


Fig.3-3 Effect of Si content in steel on mass of oxygen in iron oxides. The steel treated with and without ammonium sulfate was oxidized for 1s at 723,823 and 923K in a atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa.

以下，1.4mass% 珪素材の結果について述べる．Fig.3-4 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質量 90mg・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 100Pa 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 100Pa の場合は，酸化温度が 1073K 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 100Pa 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 50Pa 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 25Pa 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．

Fig.3-5 に，焼鈍前酸化における硫酸アンモニウム処理による鉄酸化物量の増分として，Fig.3-4 に示した試料について硫酸アンモニウム処理材の鉄酸化物量から未処理材の鉄酸化物量を引いた値を酸化温度に対してプロットした結果を示す．硫酸アンモニウム処理による鉄酸化物量の増分は，酸素分圧 100Pa 時には 923K までは増加するが，923K を超えると飽和した．一方，鉄酸化物量の増分は，酸素分圧 50Pa では 100Pa 時に比べると少なくなり，酸素分圧 25Pa ではほとんどなくなった．

なお，一般に CGL の DFF または NOF では，空燃比の調整で鋼板の焼鈍前酸化の鉄酸化物量が制御でき[5]，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, 6]．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.3-6 は，硫酸アンモニウム処理を施した鋼板を酸化温度 923K，雰囲気酸素分圧 100Pa で焼鈍前酸化した前後での鋼板の硫黄質量を示す．焼鈍前酸化後の硫黄質量は 88%残存していた．

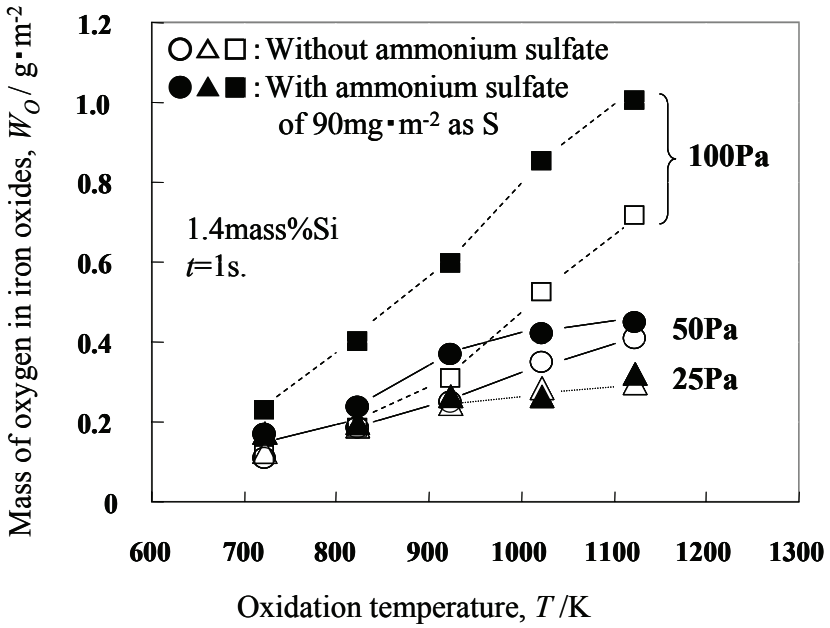


Fig.3-4 Effect of oxidation temperature on mass of oxygen in iron oxides. 1.4mass%Si steels treated with and without ammonium sulfate were oxidized for 1s in atmospheres with oxygen partial pressures of 25,50 and 100Pa.

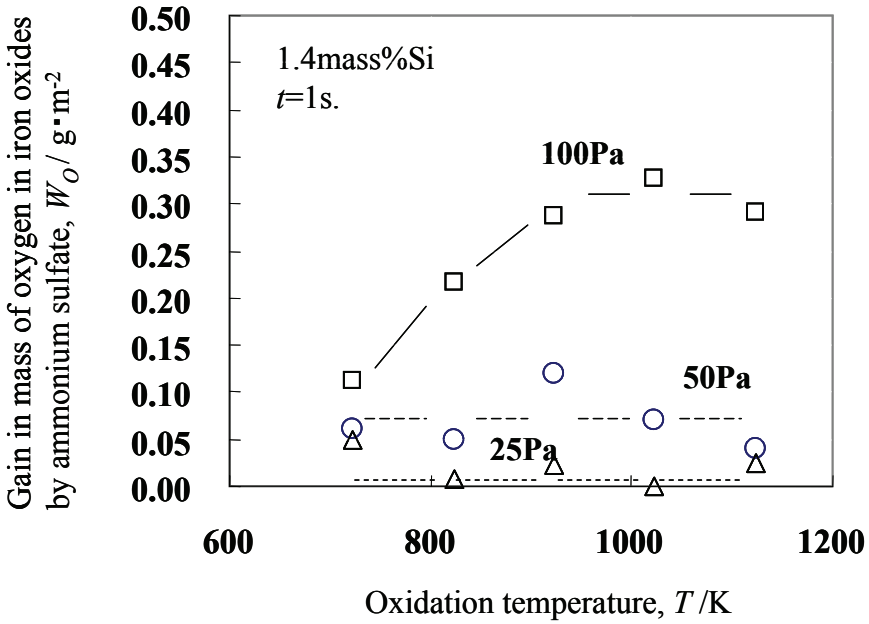


Fig.3-5 Effect of oxidation temperature on gain in mass of oxygen in iron oxides by ammonium sulfate.

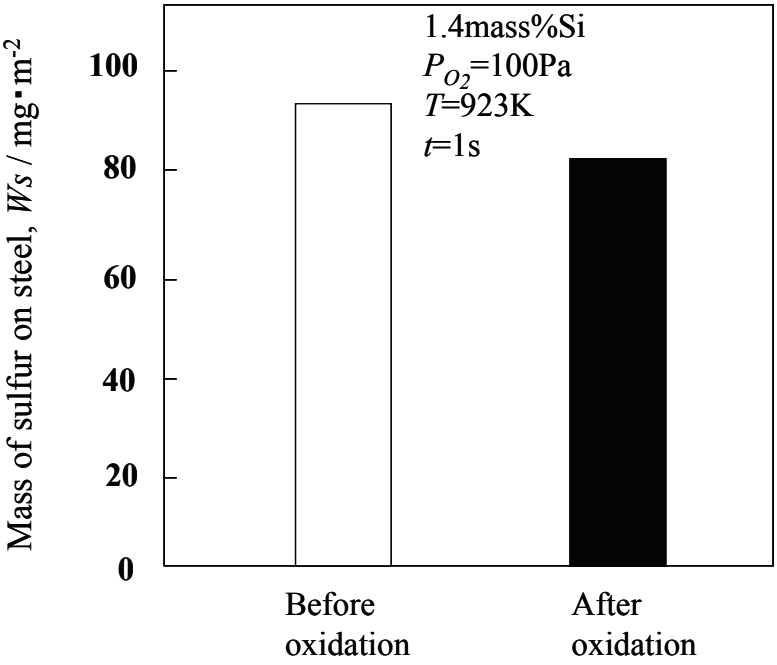


Fig.3-6　Change in mass of sulfur on steel before and after oxidation prior to annealing.

３．３．２　焼鈍前酸化が促進した珪素含有鋼板の酸化皮膜

Fig.3-7 に，酸化温度 823K および 923K，酸素分圧 100Pa 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，硫黄質量 90mg・m^{-2} の硫酸アンモニウム処理を施した場合，823K の場合はすべて Fe_3O_4，923K 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．

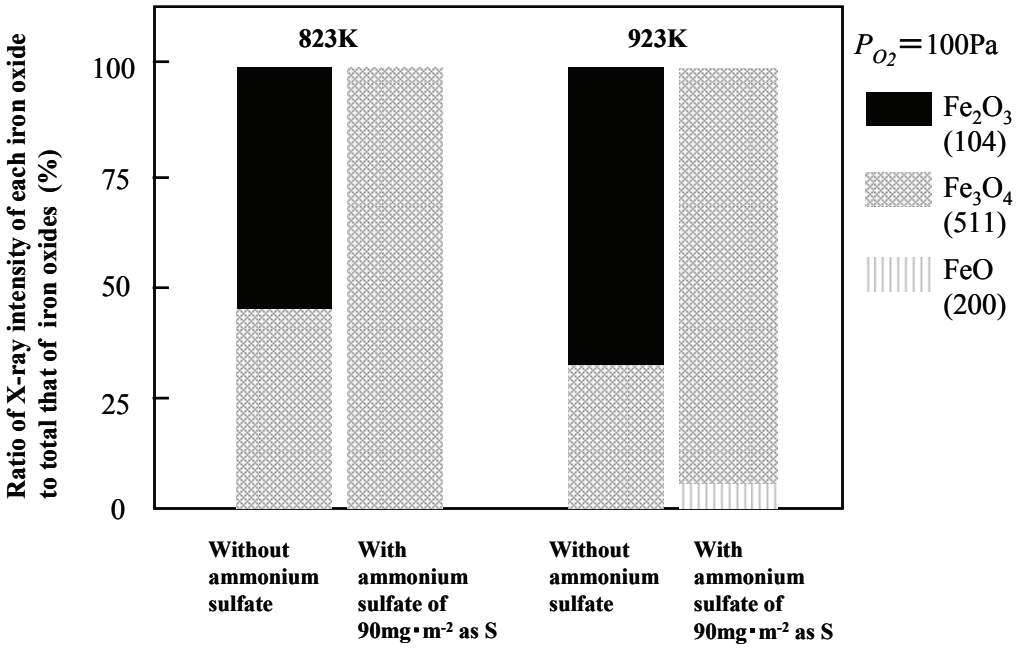


Fig.3-7　Phase constitution of iron oxides formed on 1.4mass%Si steel treated with and without ammonium sulfate, oxidized for 1s in a atmosphere with the oxygen partial pressure of 100Pa.

Fig.3-8 に，鋼板を酸化温度 923K,酸素分圧 100Pa 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，珪素およびマンガンの連続的な濃化が見られた.

Fig.3-9 は，硫黄質量 62mg・m^{-2} の硫酸アンモニウム処理を施した鋼板を Fig.3-8 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珪素の濃化が見られた．なお珪素に関しては，Fig.3-8 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．硫黄の濃化は，界面方向に不連続であった.

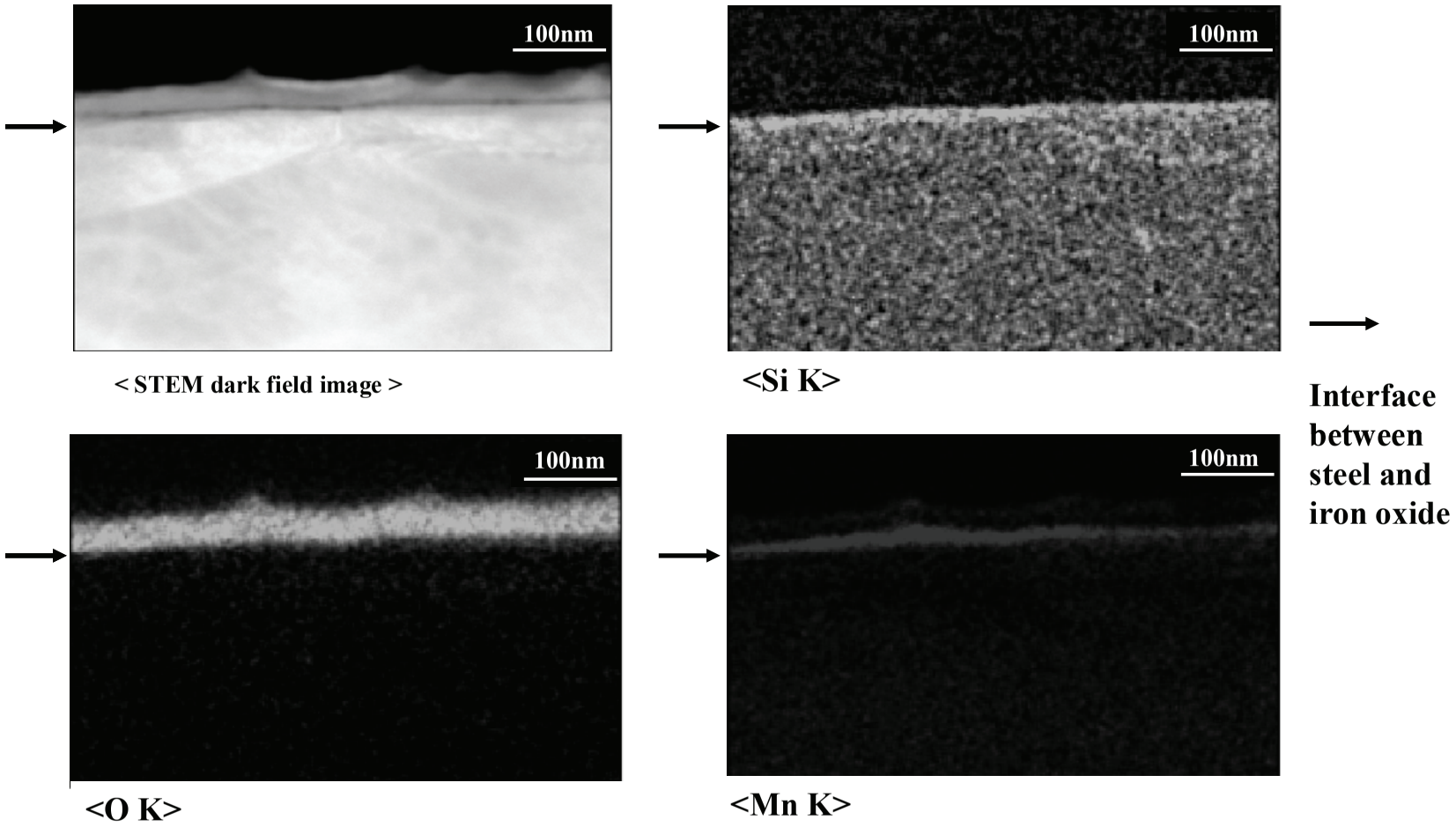


Fig.3-8 EDX elemental mapping images of STEM for Si,O and Mn of the iron oxide on 1.4 mass% Si steel without ammonium sulfate, oxidized for 1s at 923K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa.

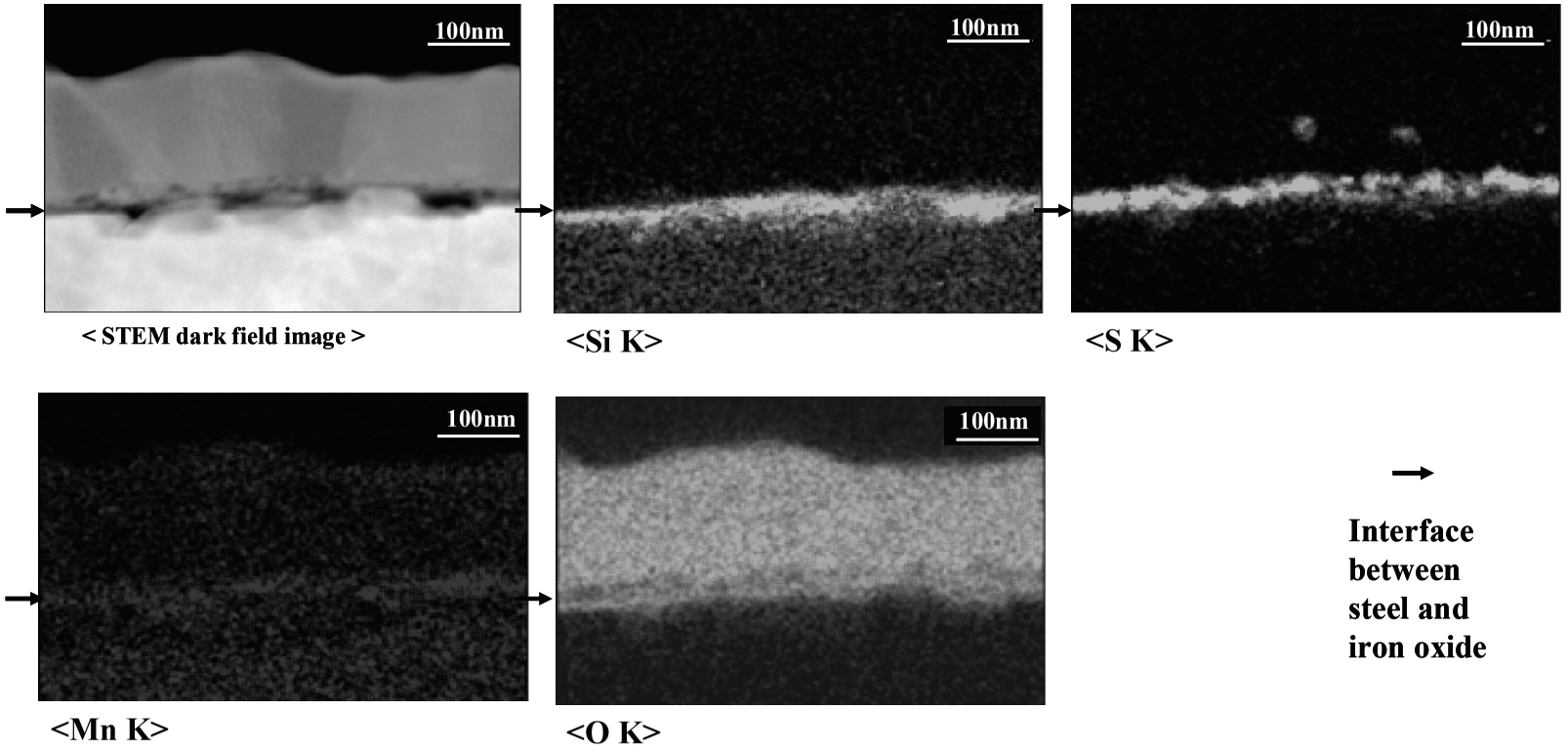
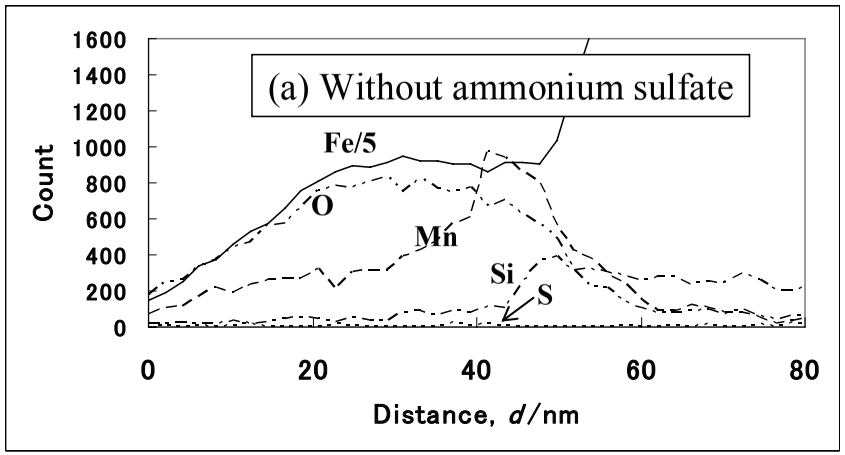


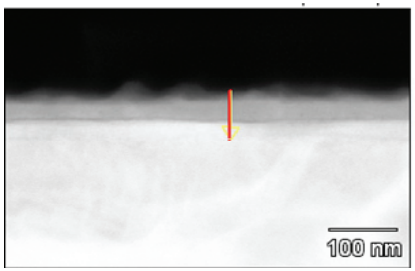
Fig.3-9 EDX elemental mapping images of STEM for Si,Mn,S and O of the iron oxide on 1.4 mass% Si steel treated with ammonium sulfate of 62mg･m^{-2} as S, oxidized for 1s at 923K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa.

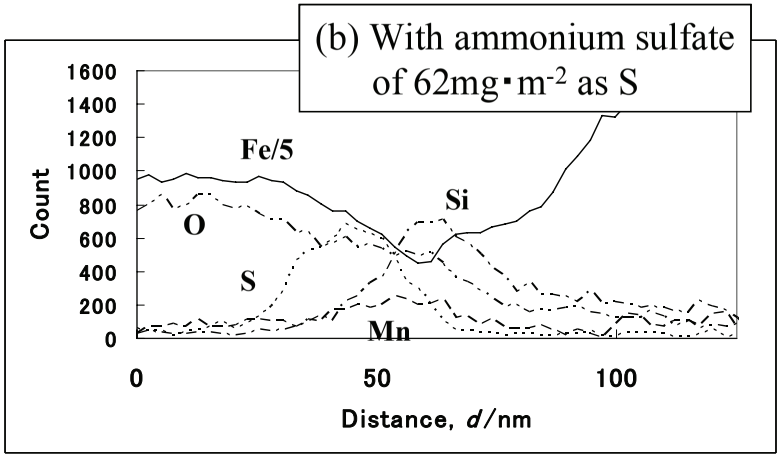
Fig.3-10 に，Fig.3-8,3-9 の試料の STEM/EDX 線分析による深さ方向元素分布を示す．未処理材の酸化皮膜／鋼板界面には，珪素およびマンガンの濃化が見られた．マンガンは，珪素よりやや酸化皮膜側に濃化していた．珪素およびマンガンの濃化は，鉄およびマンガンを含有する珪酸塩[7]と推定された．一方，硫酸アンモニウム処理材には，酸化皮膜中の酸化皮膜／鋼板界面側に硫黄の濃化が見られた．また，界面には珪素およびマンガンの濃化が認められた．珪素に関しては，硫酸アンモニウム処理材のほうが，未処理材より濃化していた．一方，マンガンの濃化は未処理材で見られるほど顕著ではなかった．また，珪素の濃化位置は，硫黄の濃化位置より鋼板側であった．

Fig.3-11 は Fig.3-9 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 200nm 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 10nm 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 点分析では硫黄と鉄が検出さた．

この暗いコントラストの部分の電子線回折結果を Fig.3-12 に示す．原点と回折点との距離から図中に示す面指数が求められ，これらの結果からこの部分が FeS であることが同定された．







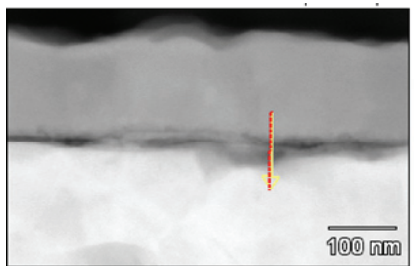


Fig.3-10 EDX elemental line profiles of STEM for O,Si,S,Mn and Fe across the interface between iron oxide and 1.4 mass% Si steel treated without and with ammonium sulfate, oxidized for 1s at 923K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa.

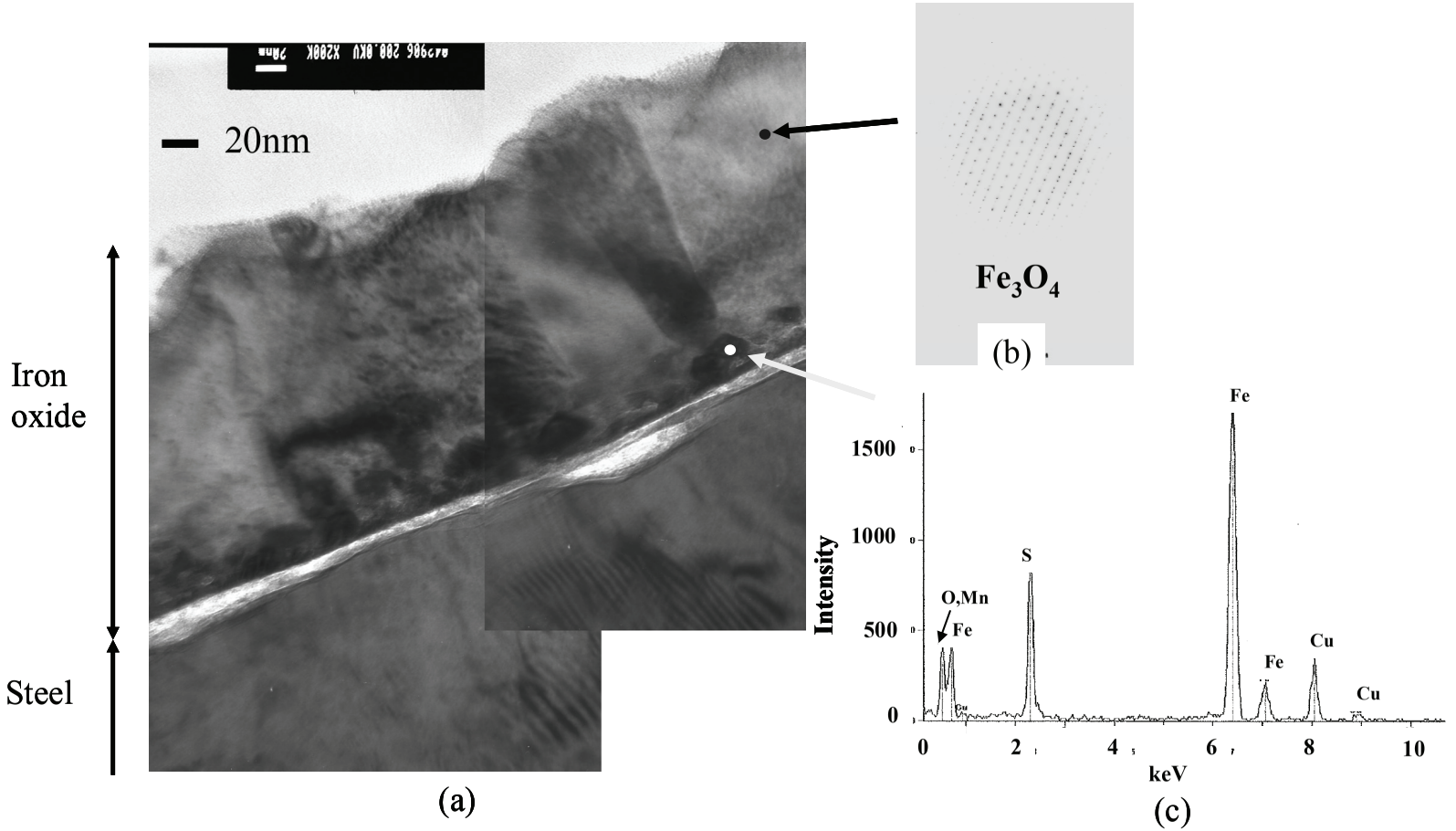


Fig. 3-11 (a) Bright field image of TEM at the interface between iron oxide and 1.4 mass% Si steel treated with ammonium sulfate of 62mg·m^{-2} as S, oxidized for 1s at 923K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa. (b) Selected area diffraction pattern of the portion indicated by a black arrow. (c) EDX spectrum at the dark contrast portion indicated by a white arrow.

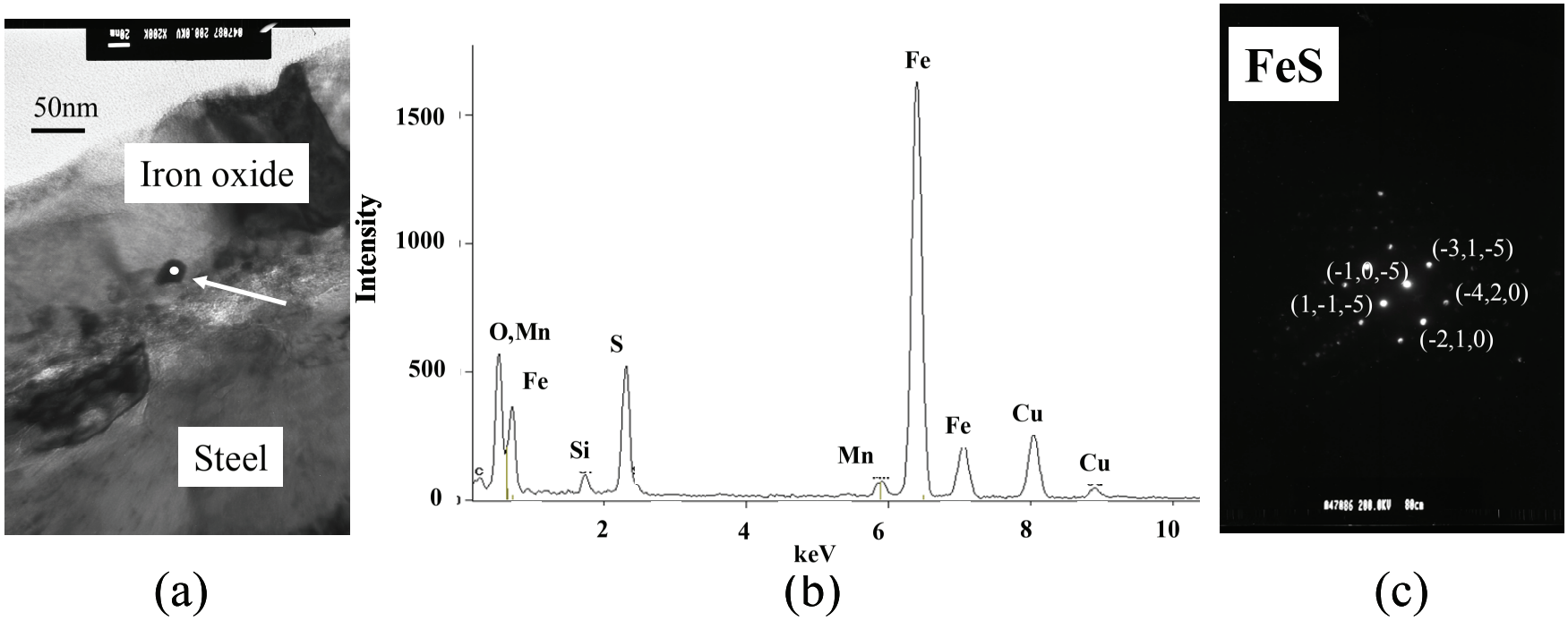


Fig.3-12 (a) Bright field image of TEM at the interface between iron oxide and 1.4 mass% Si steel treated with ammonium sulfate of 62mg·m^{-2} as S, oxidized for 1s at 923K in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa. (b) EDS spectrum at the dark contrast portion indicated by an arrow in (a) and (c) Selected area diffraction pattern.

３．４　考察

62mg・m^{-2}以上の硫黄質量になる硫酸アンモニウム処理を施した1.4mass%珪素含有鋼の焼鈍前酸化促進機構に関して，雰囲気の酸素分圧100Pa,酸化温度923Kの場合を中心にFig.3-13に示す模式図，Fig.3-14に示す923KのFe-S-O系の相安定図[8, 9]およびTable 3-2に示す各酸化物および複合酸化物の923Kの平衡解離圧[8-10]を基に考察する．なお計算にあたっては，鋼中の珪素の活量a_{Si}は，珪素の活量係数をf_{Si}^{FeSi}として(1-2,3)式から，またマンガンの活量a_{Mn}はRaoult則に従うもの[10]として　a_{Mn}=0.019 とした．

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，鋼板からの鉄イオンの供給が抑制されていることを示す[2]．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鉄およびマンガンを含有する珪酸塩による鉄イオンの外方拡散抑制効果が考えられる[2]．この珪酸塩は，まず鋼板の酸化初期に雰囲気の酸素分圧100Paの状態で鉄，珪素およびマンガンが酸化し，生成したSiO_2およびMnOが成長の速い鉄の酸化物に覆われ[11](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．この珪酸塩の鉄イオン供給の抑制により，珪素含有鋼の焼鈍前酸化が遅延する[2]．

一方，硫酸アンモニウム処理材の酸化皮膜表面にFe_2O_3が存在せず主にFe_3O_4から構成されているという結果は，鋼板からの鉄イオンの供給が十分で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．この十分な鉄イオン供給は，界面に観察されたFeSを通じての鉄イオンの拡散により発現する．　FeS中の鉄の拡散係数Dは923Kで$\log(D/m^2\cdot s^{-1})$= -12.3～-11.4と，FeO中の$\log(D/m^2\cdot s^{-1})$=-11.9と同等に高く[12]，FeSを通じた鉄イオンの速い拡散が焼鈍前酸化を促進する．

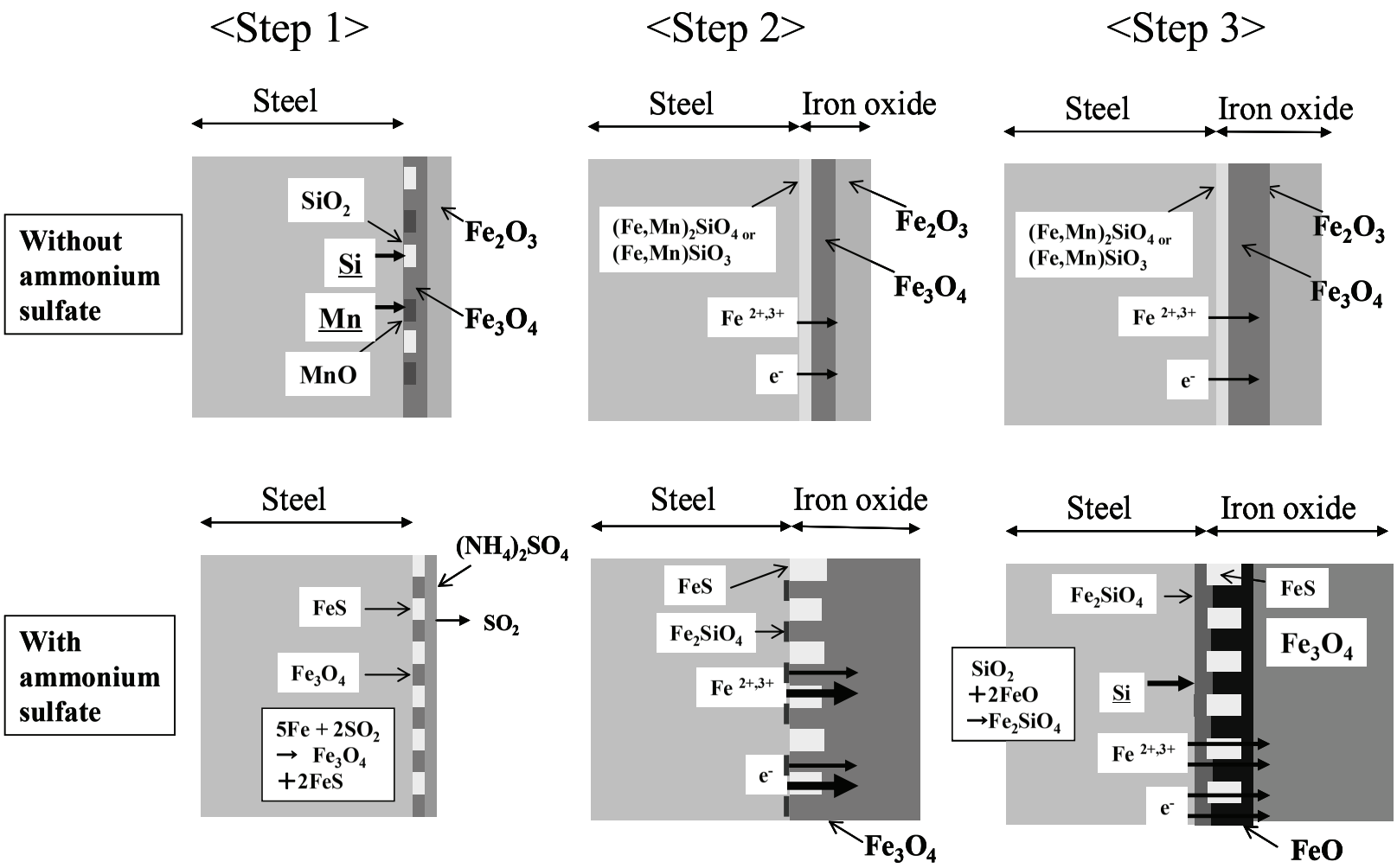


Fig.3-13 Schematic illustration showing the mechanism for oxidation prior to annealing, accelerated by ammonium sulfate .

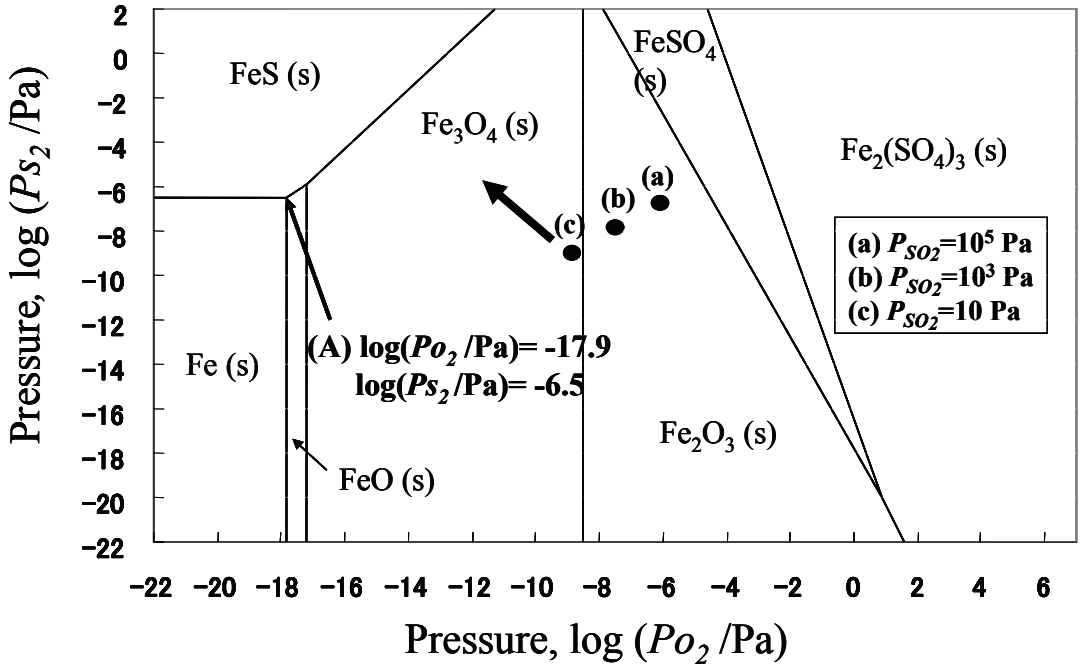


Fig.3-14 Potential phase diagram of Fe-S-O system at 923K.[8,9)]

Table 3-2 Oxygen partial pressures of binary (or ternary) phase equilibrium at 923K. [8-10)]

Oxides	Log (P_{O2}/Pa)
Fe_3O_4-Fe_2O_3	-8.5
FeO-Fe_3O_4	-17.2
Fe-FeO	-17.9
Fe-SiO_2- Fe_2SiO_4	-19.5
Mn-MnO	-27.5
Mn-SiO_2- Mn_2SiO_4	-29.2
Mn-SiO_2- $MnSiO_3$	-30.4
Si-SiO_2	-31.7

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[13]では，硫酸アンモニウムは 633K 以上で，また硫酸アンモニウムが Fe_2O_3 と共存する場合には 583K 以上で SO_2 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 SO_2 が放出され，鉄が以下の反応により酸化および硫化するという機構[14, 15]が考えられる(Step 1)．また，硫黄の収率 88%については，12%が SO_2 として雰囲気中に放出されたものと推定される．

$$5Fe + 2SO_2 \rightarrow 2FeS + Fe_3O_4 \qquad (3\text{-}2)$$

Fig. 3-14 中に，SO_2 の解離を示す(3-3)式から P_{SO2}=10, 10^3, 10^5Pa 時に $P_{O2}=2P_{S2}$ 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[14]．

$$SO_2 \rightarrow 1/2\ S_2 + O_2 \qquad (3\text{-}3)$$

鋼板上の P_{SO2} の正確な値は不明であるが，上記 P_{SO2} の範囲で安定な相は鉄酸化物である．したがって，まず鉄が酸化することにより鋼板近傍の酸素分圧が低下する[14, 15]．次に，SO_2 が(3-3)式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する[15]．以上の酸素分圧，硫黄分圧の変化を P_{SO2}=10Pa 時を例として Fig. 3-14 中に太矢印で示す．酸素分圧，硫黄分圧が FeS の安定領域に達し，FeS が生成する．

鉄が酸化する時には珪素およびマンガンも酸化しうる．しかし，焼鈍前酸化材の珪素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考えて，この段階で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．

(3-2)式の反応後，FeO が生成するまでは主に FeS を通じて鉄イオンは外方拡散し焼鈍前酸化が進行する(Step 2)．硫酸アンモニウム処理による鉄酸化物量の増分が 923K まで増加したという結果は，この温度域で FeS により酸化が促進していることを意味する．

最後に，珪素の挙動について考察する．鋼板温度が 833K 以上になると，生成した Fe_3O_4 と鋼板との界面には，FeO が生成する．923K での FeO／鋼板界面の酸素ポテンシャルは，Fig. 3-14 中の A ，$\log(P_{O_2}/Pa)=-17.9$ であり，Table 3-2 に示した SiO_2 の平衡解離圧より高い．したがって，鋼中の珪素は界面に拡散し SiO_2 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，Fe_2SiO_4 を生成する[16]と思われる(Step 3)．

$$SiO_2(s) + 2FeO(s) \rightarrow Fe_2SiO_4(s) \qquad (3\text{-}4)$$

なお，珪素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および923K を超えると硫酸アンモニウム処理による鉄酸化物量の増分が飽和したという結果から， 珪素の拡散，酸化および(3-4)式による反応は，おもに SO_2 による鉄の酸化および硫化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 を通した鉄イオンの速い拡散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珪素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鉄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 100Pa 時に珪素無添加材と同量の鉄酸化物が得られるようになる．

３．５　結論

珪素を 1.4mass%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濡れ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 100Pa 時に珪素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，焼鈍前酸化温度 923K 時に鉄酸化物の生成量を約２倍に増加し珪素無添加鋼板の水準まで焼鈍前酸化を促進した．

２．珪素 1.4mass%鋼の焼鈍前酸化材の酸化皮膜／鋼板界面には，鉄イオンの外方拡散を阻害する鉄およびマンガン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 SO_2 と鋼板との反応により生成すると考えられる．

４．硫酸アンモニウム処理を施した場合の焼鈍前酸化は，おもに SO_2 と鋼板との反応反応後，FeS を通じて鉄イオンが外方拡散することにより進行する．硫酸アンモニウム処理による焼鈍前酸化促進は，FeS を通じた速い鉄イオンの外方拡散により発現すると考察され

る.

第３章の参考文献

1) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), pp.15-16.

2) 小松厚志, 安藤　敦, 橘高敏晴, ″酸化-還元加熱法における Si,Mn 添加鋼表層酸化物の変化と溶融亜鉛めっき性,″ 日新製鋼技報, Vol.**77** (1998), pp. 1-8.

3) 伏脇祐介, 鈴木善嗣, 多田雅彦, 飛山洋一, 槙石規子, 杉本芳春, ″Si 添加鋼の焼鈍時における Fe 酸化挙動,″ 材料とプロセス, Vol.**22** (2009),1407

4) 飛山洋一, 多田雅彦, 藤田　栄, 竹山雅夫, ″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,″ 日本金属学会誌, Vol.**78** (2014), No.12, pp. 441-448.

5) 大和康二, ″溶融めっき鋼板の製造技術の進歩,″ 西山記念技術講座 (1991), pp. 1-37

6) 広瀬祐輔, 戸川　博, 住谷次郎, ″シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性に及ぼす酸化-還元条件の影響,″ 鉄と鋼, Vol.**68** (1982), No.16, pp. 2551-2560.

7) N. Morito and T. Ichida, ″The effect of small amount of manganese on the oxidaton behaviour of a 3% silicon-iron alloy in water-hydrogen atmosheres,″ Corros. Sci., Vol.**17** (1977), pp. 961-970.

8) E.T. Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, (1980), pp.5-24.

9) O. Kubaschewski, E.L. Evans and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1965), pp.421-429.

10) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), pp.139-141.

11) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), pp.63-68.

12) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), pp.85-89.

13) 中村英嗣, 原. 泰毅, 長田英世, ″硫酸アンモニウムの熱分解および酸化鉄(Ⅲ)との反応,″ 日本化学会誌, Vol.**12** (1980), No.5, pp. 706-710.

14) 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三, ″純鉄の SO2 ｶﾞｽによる高温腐食,″ 防食技術, Vol.**30** (1981), No.7, pp. 396-403.

15) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), pp.158-169.

16) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之, ″Ar-H20 雰囲気における Fe-Si 合金の高温酸化,″ 鉄と鋼, Vol.**77** (1991), No.1, pp. 123-130.

第４章　焼鈍前酸化促進処理を施した珪素含有鋼板の濡れ性

４．１　緒言

第３章では珪素含有鋼を素材とするＧＡを CGL で低廉に製造することを目的に，鋼板に硫酸系の薬剤処理を施すことによる焼鈍前酸化促進を検討した．その結果，硫酸アンモニウム処理が，雰囲気の酸素分圧 100Pa 時に珪素無添加鋼の水準まで焼鈍前酸化を促進することが明らかになった．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．

本章[1)]では，硫酸アンモニウム処理による焼鈍前酸化促進が溶融亜鉛めっき時の濡れ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．特に，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[2)]，さらに濡れ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[2-11)]に着目した機構解明を目的とする．また，本技術の意義について，従来めっきが困難であった酸化還元型 CGL 条件下で不めっきのない GA を製造することが可能かどうかという観点から考察する．

４．２　実験方法

実験には，Table 4-1 に組成を示す冷延鋼板の未焼鈍材を用いた．硫酸アンモニウム処理として，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 393K で 120s 乾燥させた．硫黄質量 62 $mg \cdot m^{-2}$ および 90$mg \cdot m^{-2}$ 付着させたものを以下の実験に供した．

Table 4-1　　Chemical compositions of steel. (mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.133	1.41	1.89	0.018	0.0016

焼鈍前酸化実験，焼鈍実験およびめっき実験を Fig.2-1 に示す溶融めっき装置を用い Fig.4-1 に示す熱履歴で行った．

焼鈍前酸化実験を露点 293K，O_2 分圧 100Pa の N_2-O_2 混合ガス中，酸化温度 723～1023 K，酸化時間 1s で行った．

硫酸アンモニウム処理で得られた試料の硫黄質量，さらに焼鈍前酸化実験で得られた酸化物中の酸素質量を第３章で示した方法で分析した．

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．

めっき実験を以下の条件で行った．5vol%H_2-N_2 のガスを 238K に露点調整した後，めっき装置に 25dm^3･min^{-1} の速度で導入した．この雰囲気中，試料を昇温速度 12K･s^{-1} で 873K まで昇温した後，さらに昇温速度 2K･s^{-1} で 1103K まで昇温し，この温度で 20s 間保持した．その後，雰囲気ガスを 40dm^3･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．浴温 733K，浴中 Al 濃度 0.14mass%，めっき時間 1s の条件でめっきを行い，N_2 ガスによりめっき付着量を約 50g･m^{-2} に調整した．めっき後，N_2 ガスを 200dm^3･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濡れ性を評価した．本章では，濡れ性を不めっき発生の有無で定義した．なお，焼鈍実験として焼鈍後 733K までめっき時と同様の方法で冷却し，その後 N_2 ガスを 200dm^3･min^{-1} 吹き付けた．Table 4-2 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に対し，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を GDS により行った．電流 20mA，Ar ガス流量 8.3cm^3･s^{-1} の条件で測定を行った．この条件下でのスパッタ速度は，鉄換算で約 0.01μm・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．

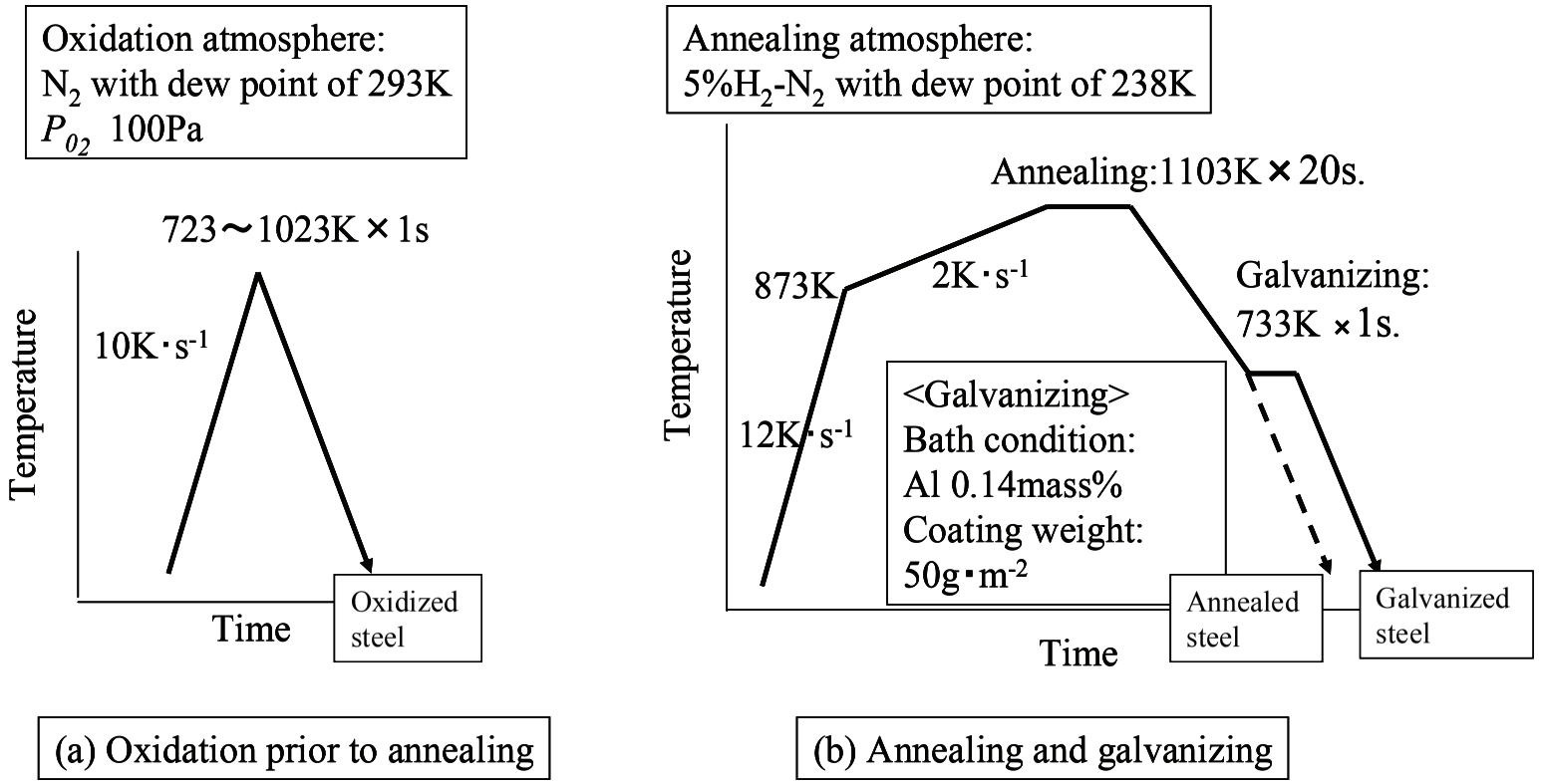


Fig.4-1 Temperature patterns for (a) Oxidation prior to annealing and (b) Annealing & galvanizing

Table 4-2　List of specimens.　(○:Operated)

Treatment	Pre-treatment with ammonium sulfate	Oxidation prior to annealing	Annealing
Without oxidation	—	—	○
Oxidation prior to annealing	—	○	○
Oxidation with ammonium sulfate	○	○	○

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．FIB 加工により試料作製した．

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．FIB 加工により試料作製し，観察および分析を加速電圧 5kV で行った．

４．３　結果

４．３．１　濡れ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. 4-2 に，雰囲気の酸素分圧 100Pa 時に酸化温度を 723～1023K の範囲で変化させた場合の焼鈍前酸化時の鉄酸化物量と濡れ性，およびそれらに及ぼす硫黄質量 62 $mg \cdot m^{-2}$ および 90 $mg \cdot m^{-2}$ 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，良好な濡れ性を確保するには酸化温度を 1023K とする必要があった．一方，硫酸アンモニウム処理を施した場合は，823K 以上の酸化温度で良好な濡れ性を示した．すなわち，酸化温度 823K および 923K では，硫酸アンモニウム処理により濡れ性が改善された．また，鉄

酸化物量と濡れ性との関係を見ると，鉄酸化物量 0.42g･m^{-2} 以上で良好な濡れ性が示されることがわかった.

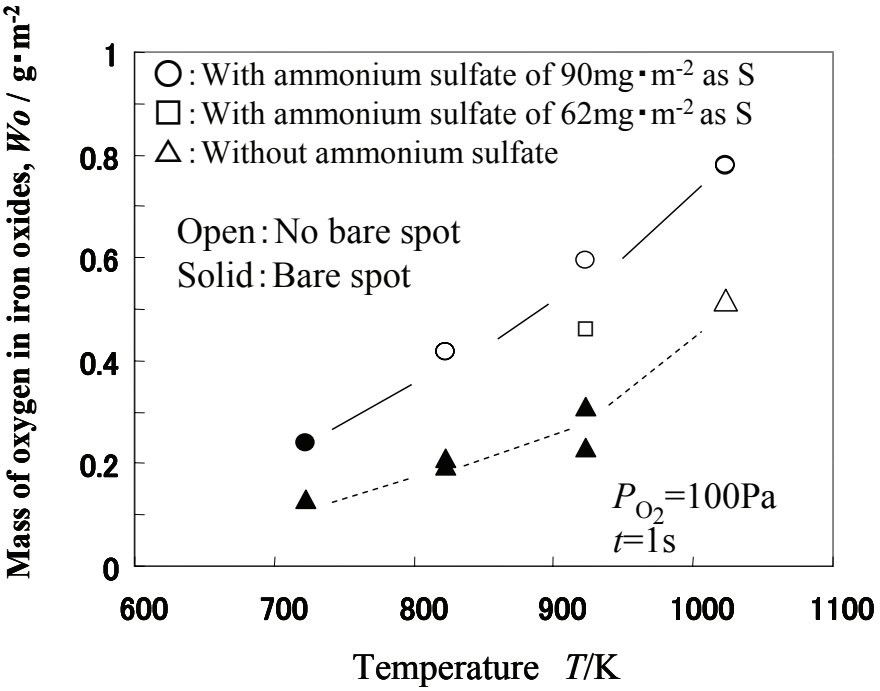
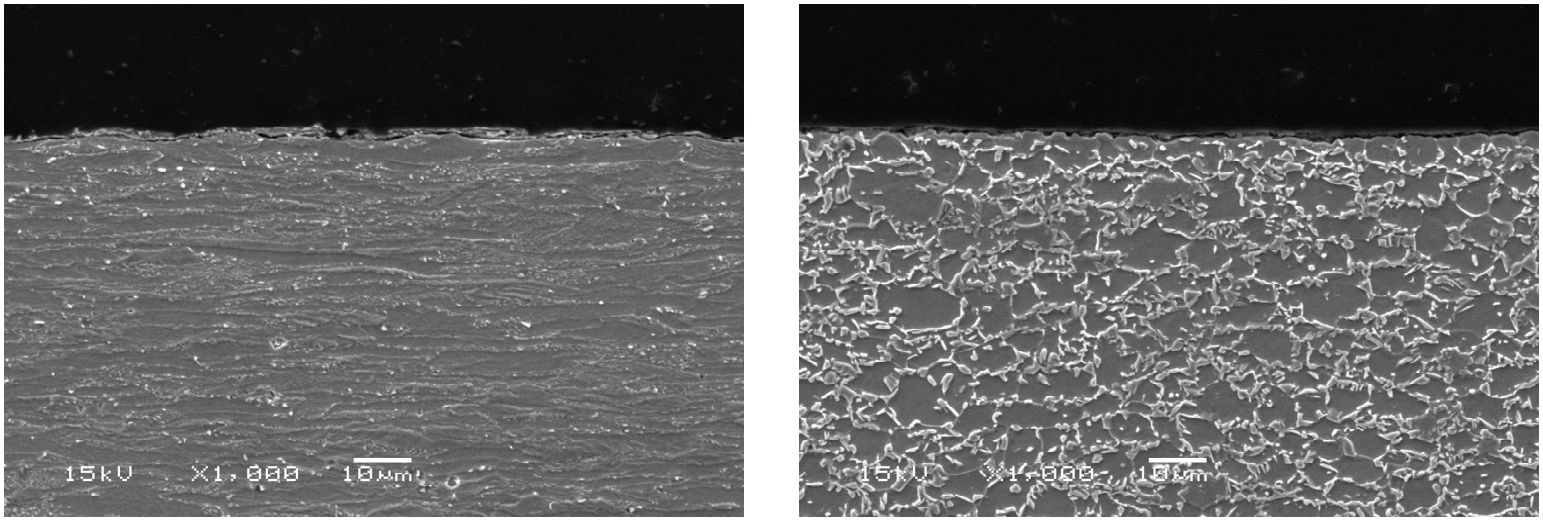


Fig.4-2 Effect of oxidation temperature on mass of oxygen in iron oxides. The steel with and without ammonium sulfate was oxidized and annealed, followed by galvanizing for 1s at 733K in a bath containing 0.14mass% aluminum.. Solid mark shows bare spot and open mark shows no bare spot.

Fig. 4-3 に，硫黄質量 62mg・m^{-2} の硫酸アンモニウム処理材に 923K 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，硫酸アンモニウム処理を施さない鋼板でも同様に観察された.



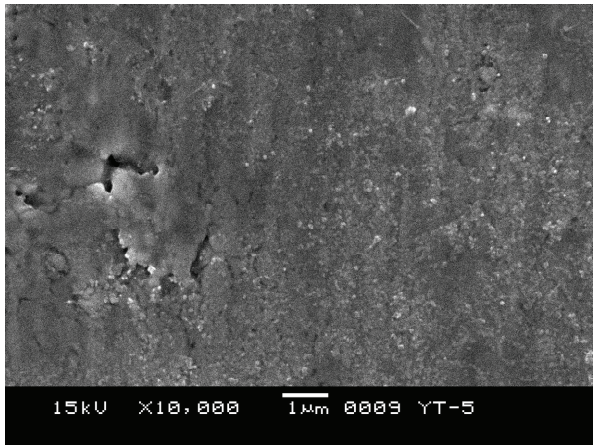
(a) (b)

Fig.4-3 Cross-sectional SEM micrographs of the oxidized and annealed steel treated with ammonium sulfate of 62mg·m^{-2} as S. :
(a) The steel oxidized at 923K for 1s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa prior to annealing.
(b) The steel annealed at 1103K for 20s in an atmosphere of 5%H_2-N_2 with dew point of 238K after the above oxidation.

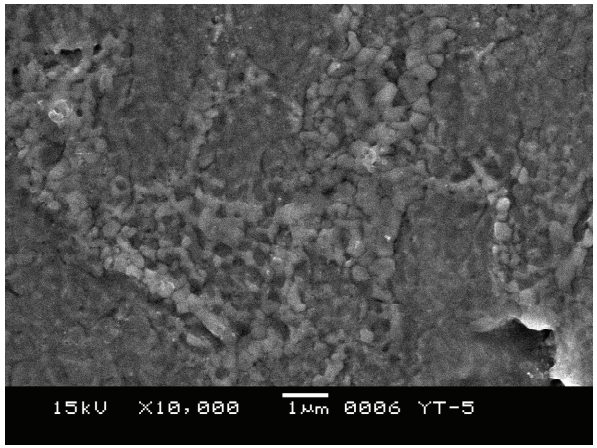
Fig.4-4 に，未酸化材，焼鈍前酸化材（鉄酸化物量 0.23g･m^{-2}）および硫黄質量 62 mg･m^{-2} の硫酸アンモニウム処理材を焼鈍前酸化した材料（鉄酸化物量 0.46g･m^{-2}）をそれぞれ焼鈍し，表面を SEM で観察した結果を示す．焼鈍前酸化処理は，酸化温度 923K で行った．焼鈍前酸化材および硫酸アンモニウム処理材の焼鈍材の表面には凹凸が観察された．さらに，硫酸アンモニウム処理材の焼鈍材には，直径 1μm 以下の小孔が見られた．

Fig.4-5 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珪素およびマンガンが濃化していた．一方，硫酸アンモニウム処理材では，珪素およびマンガン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 100nm 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，鉄が存在しかつ酸素は存在しておらず，また珪素またはマンガン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．

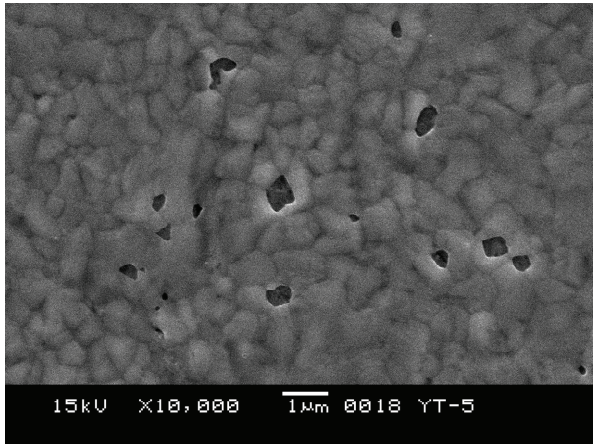
Fig.4-6 に，同試料の FT-IR 測定結果を示す．未酸化材および焼鈍前酸化材には，SiO_2 および Mn_2SiO_4 に帰属するピーク [12] が確認された．一方，硫酸アンモニウム処理材には，このようなピークは認められなかった．



(a)

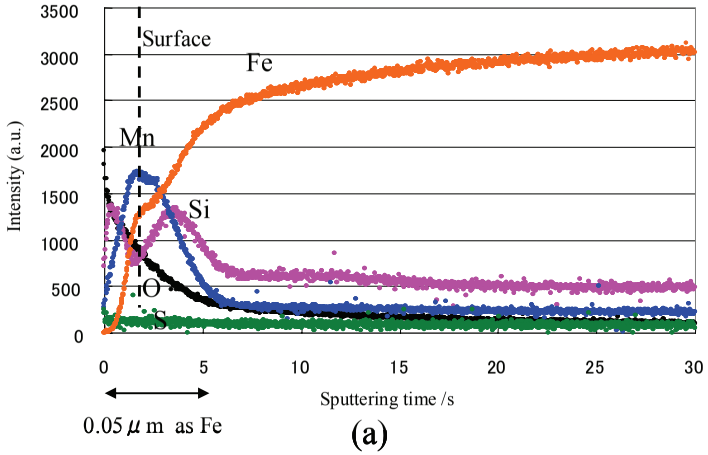


(b)

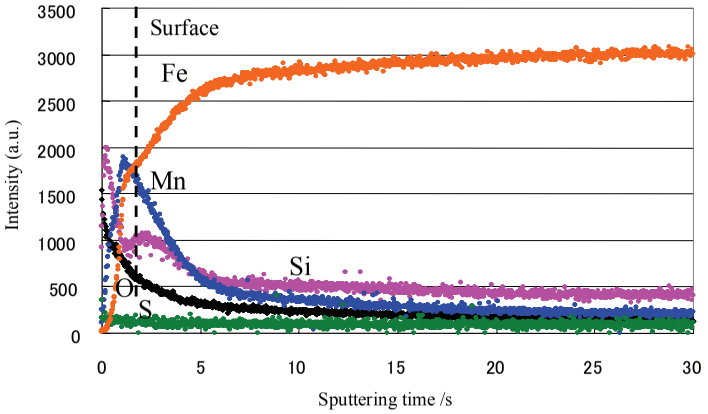


(c)

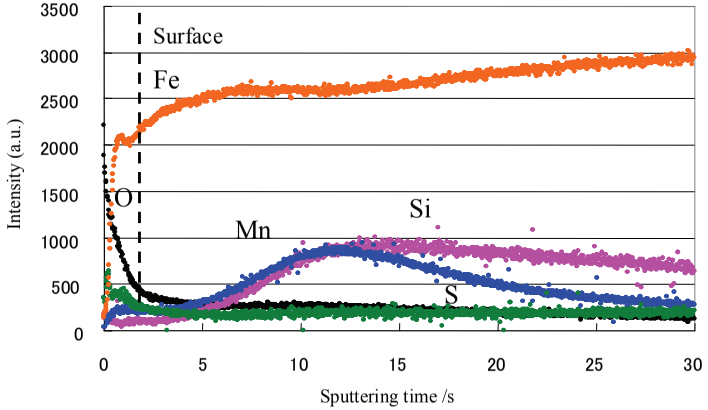
Fig.4-4 SEM micrographs of the annealed steel surface:
(a) The steel without oxidation prior to annealing
(b) The steel oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of 0.23g·m^{-2}
(c) The steel treated with ammonium sulfate of
62mg·m^{-2} as S oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of 0.46g·m^{-2}
The steel (b) and (c) was oxidized at 923K for 1s in
an atmosphere with oxygen partial pressure
of 100Pa., followed by annealing. The steel was annealed
at 1103K for 20s in an atmosphere of 5%H_2-N_2
with dew point of 238K.



(a)



(b)



(c)

Fig.4-5 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 $0.23 g \cdot m^{-2}$
(c) The steel treated with ammonium sulfate of
$62 mg \cdot m^{-2}$ as S oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of $0.46 g \cdot m^{-2}$
The steel (b) and (c) was oxidized at 923K for 1s
in an atmosphere with oxygen partial pressure
of 100Pa., followed by annealing. The steel was
annealed at 1103K for 20s in an atmosphere
of $5\%H_2$-N_2 with dew point of 238K.

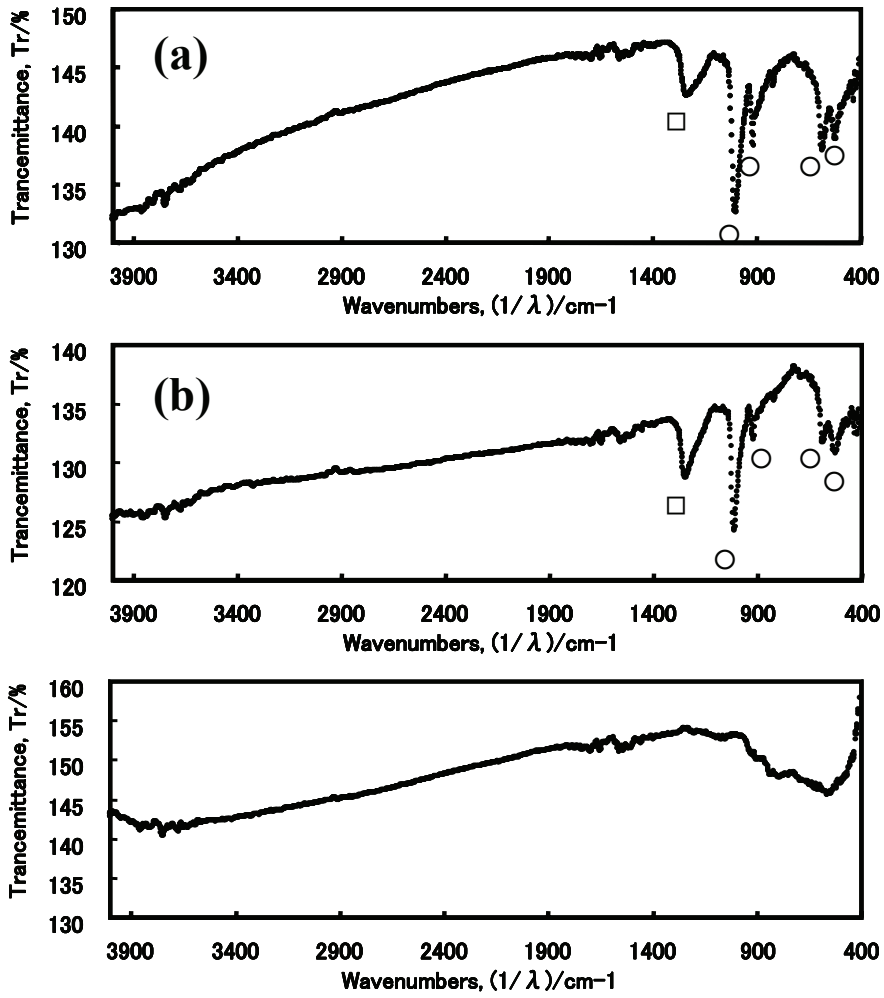


Fig.4-6 FT-IR spectra of the annealed steel:
(a) The steel without oxidation prior to annealing
(b) The steel oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of 0.23g・m^{-2}
(c) The steel treated with ammonium sulfateof 62mg・m^{-2}
as S oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of 0.46g・m^{-2}
The steel (b) and (c) was oxidized at 923K for 1s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa., followed by annealing.
The steel was annealed at 1103K for 20s in an atmosphere of 5%H_2-N_2 with dew point of 238K.

４．３．２　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.4-7 に，硫黄質量 62 mg･m^{-2} の硫酸アンモニウム処理を施し酸化温度 923K の条件で焼鈍前酸化処理した材料（鉄酸化物量 0.46g･m^{-2}）の焼鈍材に対して，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．焼鈍前の厚さ約 200nm の鉄酸化皮膜は，焼鈍後に厚さ約 100nm の還元鉄層へと変化した．また，この還元鉄層中からは珪素，マンガン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，珪素，マンガンおよび酸素の濃化が見られた．粒内および粒界における珪素，マンガンおよび酸素の濃化は， Fig.3-9 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，焼鈍材の珪素およびマンガンの酸化物，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 500nm 以上離れた鋼の粒界には，MnS と推定される 100nm 以上の直径を有する粒状のマンガンおよび硫黄の濃化物が見られた．

Fig.4-8 に，Fig4-7 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，鉄のみが検出され，珪素,マンガンおよび酸素は検出されなかった．還元鉄直下(c)および界面近傍の鋼板粒界(d)には，珪素，マンガンおよび酸素が検出され，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)には珪素および酸素のみが検出され，これは SiO_2 と考えられる．

Fig.4-9 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，硫黄質量 62 mg･m^{-2} の硫酸アンモニウム処理材に対して Fig.4-7,8 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珪素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．

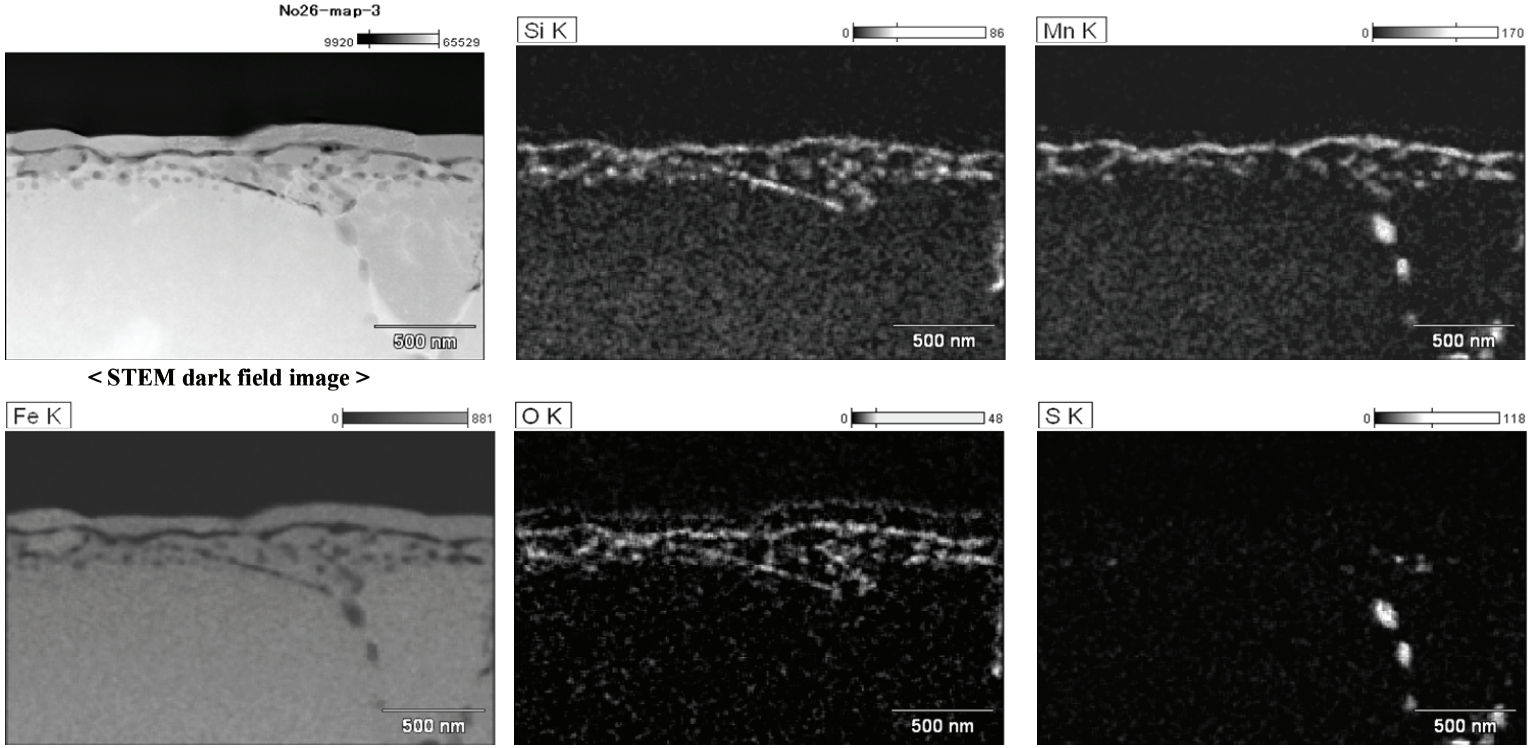


Fig.4-7 EDX elemental mapping images of Si,Mn,Fe,O and S for the annealed steel with ammonium sulfate by STEM. The steel treated with ammonium sulfate of 62mg･m^{-2} as S was oxidized at 923K for 1s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa., followed by annealingat 1103K for 20s in an atmosphere of 5%H_2-N_2 with dew point of 238K.

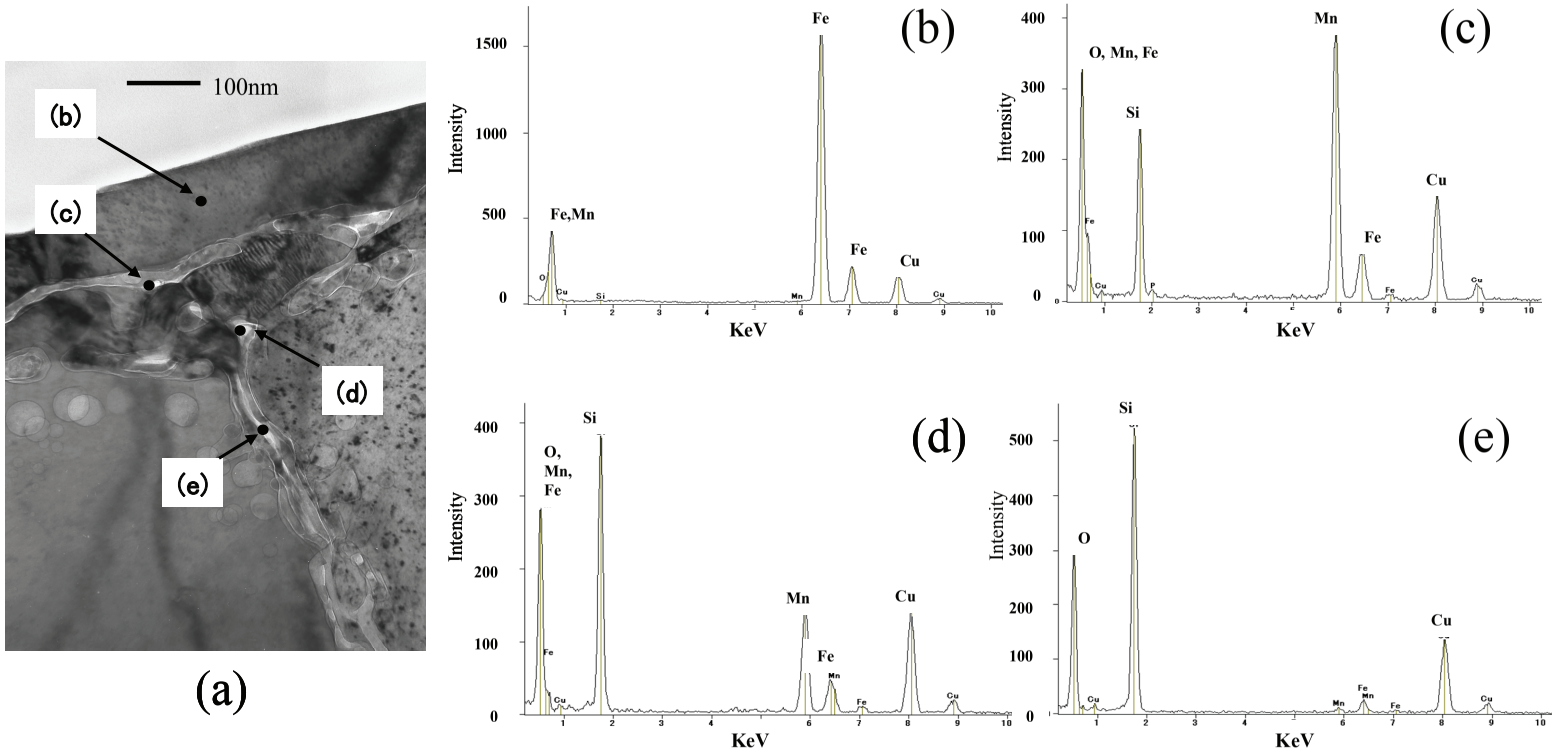


Fig.4-8 (a) Bright field image of TEM at the interface between a reduced iron oxide film and the steel treated with ammonium sulfate.
(b,c,d and e) EDS spectra at the portions indicated by arrows in (a).
The steel treated with ammonium sulfate of 62mg·m^{-2} as S was oxidized at 923K for 1s in an atmosphere with oxygen partial pressure of 100Pa, followed by annealing at 1103K for 20s in an atmosphere of 5%H_2-N_2 with dew point of 238K.

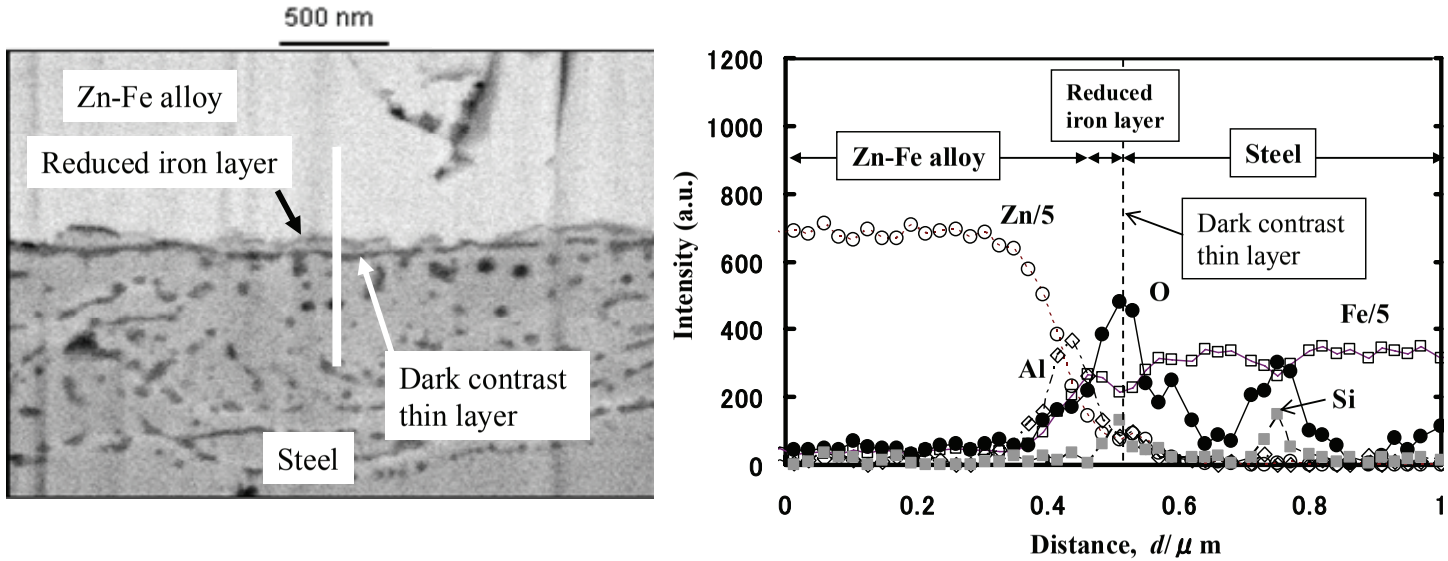


Fig.4-9 (a) Cross-sectional BSE image of ULV-SEM and (b) concentration profiles by EDX line analysis for the interface between the steel and a galvanized coating. The steel treated with ammonium sulfate of 62mg・m^{-2} as S was oxidized and annealed, followed by galvanizing for 1s at 733K in a bath containing 0.14mass% aluminum. EDX line analysis was performed on the white line indicated in the BSE image.

４．４　考察

硫酸アンモニウム処理を用いた焼鈍前酸化での鉄酸化物量確保による濡れ性改善機構について，以下に考察する．

珪素またはマンガンを含有した鋼板の濡れ性に関する既往の研究[2-11]によると，焼鈍によって珪素とマンガンが表面に濃化した鋼板上では溶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溶融亜鉛めっき時に初期合金層として観察される Al-Fe 合金，Fe-Zn 合金の生成が見られず，鋼板と溶融亜鉛との反応が抑制されていることが示されている[2]．

本調査でも，鉄酸化物量が少なく不めっきの発生した材料には FT-IR や GDS で鋼板最表層に SiO_2 および Mn_2Si_4O 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濡れ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[13]によると，付着量約 50g･m^{-2} の溶融亜鉛めっき層中の鉄含有量は，浴中の Al 濃度が 0.13mass%，めっき時間 1s の時は約 0.40g･m^{-2} と報告されている．濡れ性を改善するための必要鉄酸化物（酸素含有量 0.42g･m^{-2}）中の鉄質量は鉄酸化物を Fe_3O_4 と仮定した場合 1.10 g･m^{-2} と計算され，上記めっき層中 鉄質量より十分多い．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珪素やマンガンの内部酸化物および界面から鋼板内部に生成していた珪素やマンガンの内部酸化物は，めっき時の初期合金化反応に影響を及ぼさないと言える．

次に， 珪素およびマンガンの表面濃化抑制機構および還元鉄生成機構に関して，酸化物および複合酸化物の焼鈍温度 1103K での解離酸素圧[14-16] を示す Table 4-3 および Fig.4-10 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珪素およびマンガンの活量は，第３章で示した値を用いた．

Table 4-3 Oxygen partial pressures of binary (or ternary) phase equilibrium at 1103K.[14-16)]

Oxides	Log (P_{O2}/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

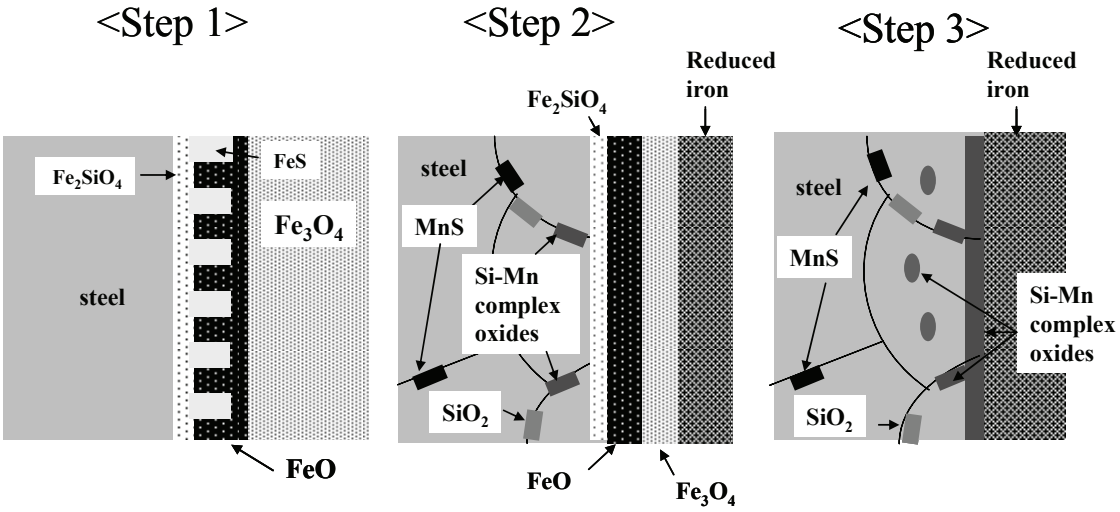


Fig.4-10 Schematic illustrations showing mechanism for preventing selective oxidation of Si and Mn in the steel by accelerated oxidation prior to annealing with ammonium sulfate.

第３章で述べたように，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の酸素分圧は$\log(P_{O2}/Pa)=-17.0$となり[14]，Table 4-3 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 4-3 に示す珪素およびマンガンの酸化物，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，鋼中の珪素およびマンガンは鉄酸化物の酸素ポテンシャルにより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の$\log(P_{O2}/Pa)=-17.0$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 4-3 に示すFe_2SiO_4の解離酸素圧は雰囲気の平衡酸素分圧$\log(P_{O2}/Pa)=-17.0$より高く，かつ$MnSiO_3$およびMn_2SiO_4の解離酸素圧は雰囲気の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質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珪素およびマンガン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，鉄酸化物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，珪素およびマンガンを内部酸化物として十分捕捉できず，捕捉されなかった珪素およびマンガン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質量と還元鉄層の量の効果について考察する．第２章では，酸素含有電析鉄層および無酸素電析鉄層を用いたモデル実験を行い，濡れ性改善には無酸素電析鉄層より酸素含有電析鉄層のほうが有利であることを示した．また，その原因は焼鈍中に珪素が酸素含有電析鉄層の酸素ポテンシャルにより内

部酸化することに起因することを示唆した．したがって，珪素含有鋼板の濡れ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，焼鈍時に表面濃化しうる珪素およびマンガンを内部酸化物として捕捉するために必要な酸素質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鉄酸化物量が多い鋼板において，珪素およびマンガンが表面濃化せず，かつ珪素およびマンガン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， 珪素およびマンガンが還元鉄下に 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，濡れ性改善に必要な鉄酸化物の質量は，焼鈍時に珪素およびマンガンを内部酸化物として捕捉するために必要な酸素の質量を供給しうる鉄酸化物の質量と考えられる．

溶融めっきラインでは,焼鈍前酸化の鋼板温度は通常約 800～900K の範囲となり,Fig.4-2 で示したようにこの温度範囲では 1.4mass% 珪素含有鋼板の濡れ性を確保することは困難である．しかし，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が確保できめっきが可能となる．この点で，本技術は珪素含有鋼板の溶融めっき製造技術として有効である．

４．５　結論

1.4mass%珪素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濡れ性改善の効果を示し，その機構を解明した．

１．十分な濡れ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 $0.42g \cdot m^{-2}$ 以上の酸素を含有する鉄酸化物を確保することにより濡れ性が改善された．

２．濡れ性の改善は，珪素およびマンガン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し，その結果鋼板上に表面濃化が抑制された清浄な還元鉄層が連続的に形成することに起因する．

３．濡れ性改善に必要な鉄酸化物の質量は，焼鈍時に珪素およびマンガンを内部酸化物として捕捉するために必要な酸素の質量を供給しうる鉄酸化物の質量と考えられる．

４．本技術は，従来めっきが困難であったＣＧＬ製造条件において，必要な鉄酸化物量が確保でき濡れ性が改善できるという点で珪素含有鋼板の溶融めっき製造技術として有効である．

第４章の参考文献

1) 飛山洋一, 多田雅彦, 藤田　栄, 竹山雅夫, "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珪素含有鋼板のめっき性改善," 日本金属学会誌, Vol.**79** (2015), No.5, pp. 249-256.

2) 鈴木善継, 伏脇祐介, 飛山洋一, 加藤千昭, "高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面欠陥発生支配因子の解明," 材料とプロセス, Vol.**18** (2005),1501

3) J.L. Arnold, F.C. Dunbar and C. Flinchum, "A Contribution to the Understanding of the Metallic Coating of iron Base Alloys," Metall.Trans. B, Vol.**8B** (1977), pp. 399-407.

4) 広瀬祐輔, 戸川　博, 住谷次郎, "シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性に及ぼす酸化-還元条件の影響," 鉄と鋼, Vol.**68** (1982), No.16, pp. 2551-2560.

5) 広瀬祐輔, 戸川　博, 住谷次郎, "シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性," 鉄と鋼, Vol.**68** (1982), No.6, pp. 665-672.

6) 小松厚志, 安藤　敦, 橘高敏晴, "酸化-還元加熱法における Si,Mn 添加鋼表層酸化物の変化と溶融亜鉛めっき性," 日新製鋼技報, Vol.**77** (1998), pp. 1-8.

7) I. Hertveldt, S. Claessens and B.C.De Cooman, "Hot dip galvanising and galvannealing of P and Mn strengthened TiNb IF steels," Mater. Sci. Technol., Vol.**17** (2001), pp. 1508-1515.

8) 橋本郁郎, 斉藤憲司, 野村正裕, 山本貴之, 武田裕之, "Mn,Si 含有鋼の溶融亜鉛とのぬれ性に及ぼす焼鈍雰囲気水蒸気分圧の影響," 鉄と鋼, Vol.**89** (2003), No.1, pp. 31-37.

9) 鈴木善継, 京野一章, "熱延鋼板の内部酸化層が冷間圧延後の再結晶焼鈍時における

Si,Mn 表面濃化挙動に及ぼす影響," 表面技術, Vol.**55** (2004), No.1, pp. 48-55.

10) 高田良久, 末廣正芳, 杉山昌章, 瀬沼武秀, "Si,Mn 鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化挙動に及ぼす鋼中 Ni,Cu の影響," 鉄と鋼, Vol.**92** (2006), No.1, pp. 21-29.

11) E.M. Bellhouse and J.R. McDermid, "Selective Oxidation and Reactive Wetting of a 1.0 Pct Si- 0.5 Pct Al and 1.5 Pct Si TRIP-Assisted Steels," Metall. Trans.A, Vol.**41A** (2010), pp. 1539-1553.

12) 山下孝子, 山本　公, 加藤千昭, "Si,Mn 添加極低炭素鋼板の表面酸化物の形態分析," 材料とプロセス, Vol.**7** (1994),388

13) E. Baril and G. L`Esperance, "Studies of the morphology of the Al-rich interfacial layer formed during the hot dip galvanizing of steel sheet," Metall. Trans. A, Vol.**30A** (1999), pp. 681-695.

14) O. Kubaschewski, E.L. Evans and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1965), pp.421-429.

15) E.T. Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, (1980), pp.5-24.

16) 腐食防食協会: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), pp.139-141.

第５章　焼鈍前酸化促進処理を施した溶融亜鉛めっき鋼板の合金化

５．１　緒言

第３章では，硫酸アンモニウム処理が珪素含有鋼板の焼鈍前酸化を珪素無添加鋼板の水準まで促進する効果を把握した．また第４章では，硫酸アンモニウム処理の焼鈍前酸化促進が，良好な濡れ性が確保できない焼鈍前酸化条件下においても焼鈍時の外部酸化による表面濃化を抑制し濡れ性を改善することを示した．

珪素含有鋼板の GA 製造において，合金化遅延は生産性低下という観点から問題となる．本章では，珪素含有鋼に対して十分な合金化速度が得られ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って促進した焼鈍前酸化が合金化挙動に及ぼす影響を定量的に把握することを目的とする．さらにその機構を合金化処理前のめっき層性状に着目して解明する．また，生産性という観点から珪素含有鋼を素材とするＧＡ製造における焼鈍前酸化促進技術の意義について述べる．

５．２　実験方法

実験には，Table 5-1 に組成を示す珪素含有鋼および軟鋼の冷延鋼板の未焼鈍材を用いた．

硫酸アンモニウム処理として，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 393K で 120s 乾燥させた．硫黄質量 62 $mg \cdot m^{-2}$ および 90$mg \cdot m^{-2}$ 付着させた試料を以下の実験に供した．

Table 5-1　　Chemical compositions of steels. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S
1.4mass%Si	0.133	1.41	1.89	0.018	0.0016
Mild steel	0.0017	0.01	0.10	0.014	0.005

焼鈍前酸化実験，焼鈍実験およびめっき実験を，Fig.2-1 に示す溶融めっき装置を用い，Fig.5-1 に示す熱履歴で行った．

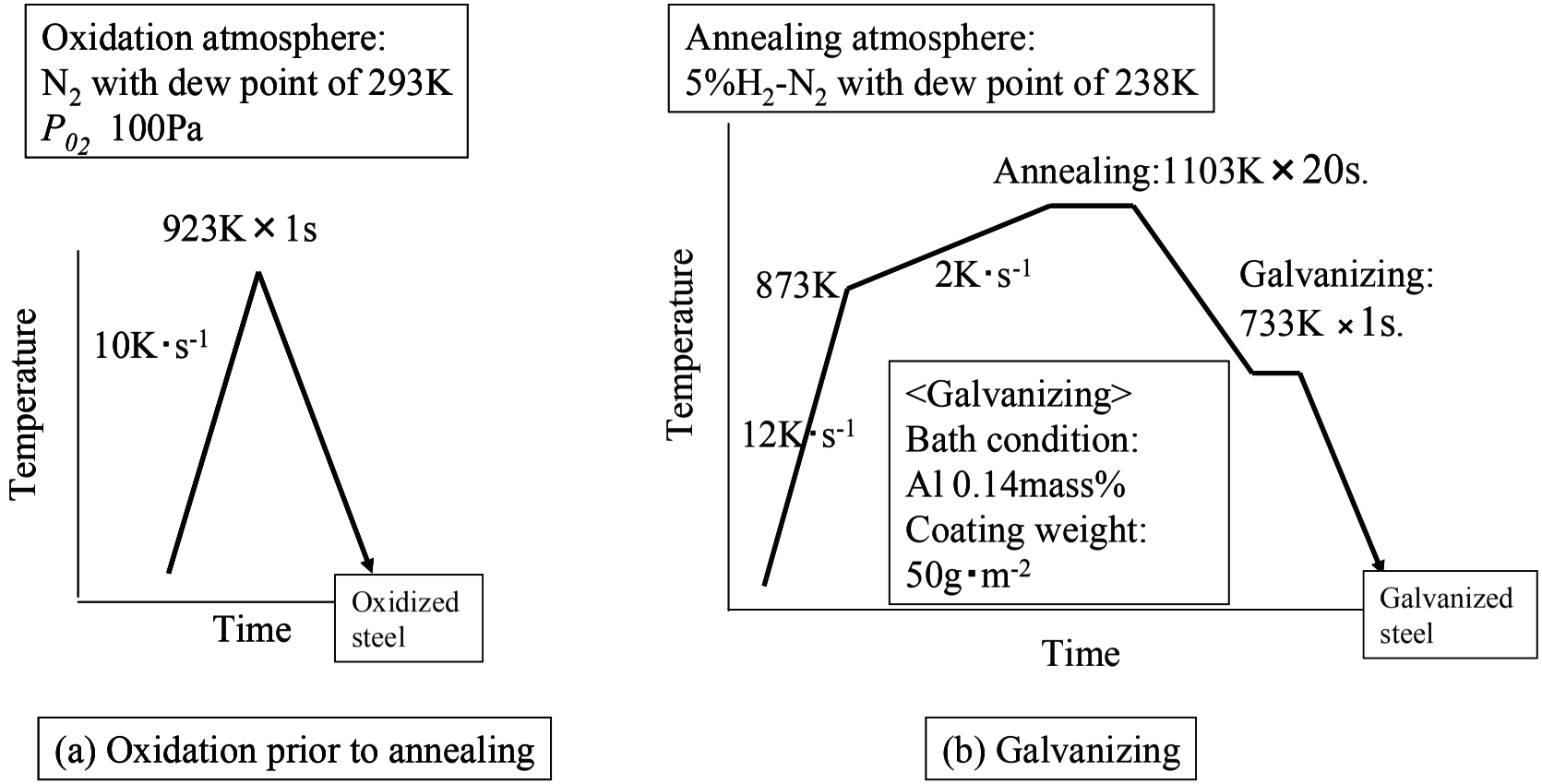


Fig.5-1 Temperature patterns for (a) Oxidation prior to annealing and (b) Galvanizing.

焼鈍前酸化実験を露点 293K, O_2 分圧 100Pa の N_2-O_2 混合ガス中，酸化温度 923K，酸化時間 1s で行った．

硫酸アンモニウム処理で得られた試料の硫黄質量，さらに焼鈍前酸化実験で得られた鉄酸化物中の酸素質量を第 3 章で示した方法で分析した．

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めっき実験に供した材料も作製した．Table 5-2 のリストに，定義した試料名と行った実験との関係を示す．

めっき実験を浴温 733K，浴中アルミニウム濃度 0.14mass%，めっき時間 1s の条件で行い，N_2 ガスによりめっき付着量を約 50g･m^{-2} に調整した．その他の鋼板の熱履歴および雰囲気ガスの濃度，露点は，Fig.5-1 に示す条件に従った．

合金化処理を直接通電炉で行った．Fig.5-2 に合金化処理の熱履歴を示す．めっき材を 693K までは 100 K・s^{-1}，さらに 793K までは 40 K・s^{-1} の昇温速度で加熱し，793K で所定時間保持した後，窒素ガスで 15K・s^{-1} で室温まで冷却した．

めっき層をインヒビター入りの塩酸に溶解し，亜鉛，鉄およびアルミニウム質量を ICP で分析することにより合金化しためっき層の鉄含有率を求めた．また，合金化しためっき表面を SEM で観察した．

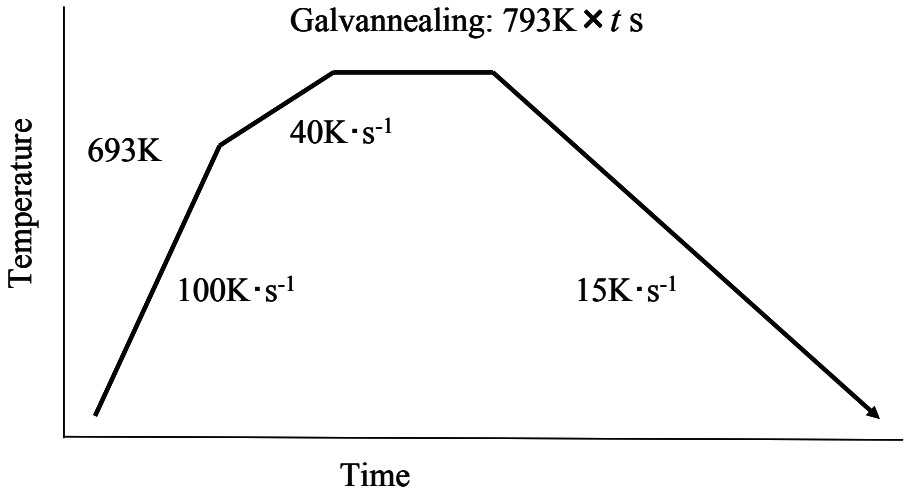


Fig.5-2　Temperature pattern for galvannealing.

めっき層中の Al-Fe 合金中のアルミニウム質量を以下の方法で求めた．まず，めっき材を発煙硝酸に浸漬させることで Al-Fe 合金上の亜鉛および Fe-Zn 合金を溶解除去した [1]．次に，この材料をアルカリ溶液中で定電位溶解し，溶液中のアルミニウムを ICP で分析した [2]．また，発煙硝酸に浸漬した試料に対して SEM/EDX による Al-Fe 合金の観察およびアルミニウムの点分析を行った．

めっき時に生成される Fe-Zn 合金の観察を，インヒビター入りの塩酸にめっき層を浸漬し，亜鉛が完全に溶解する前に取り出し，亜鉛溶解部を観察することで行った [3-5]．

めっき材のめっき／鋼板界面は，以下の方法によりめっき層を剥離することで調査した．まず，撃芯径 1/4inch，錘重量 1kg，落下距離 1 m の条件でデュポン衝撃試験を行い，凸部をテープ剥離した．次に，めっき層が剥離した未酸化材の鋼板側について，AES により表面分析を行った．試料表面約 200×200 μ mの範囲を 3min. Ar スパッタを行った後，加速電圧 10kV, 試料電流 500nA の条件で分析した．なお，酸化材および硫酸アンモニウム処理材に対しても上記条件でデュポン衝撃試験を行ったが，いずれもめっき層は剥離しなかった．

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／鋼板界面の面分析を行った. FIB 加工により試料作製し, 加速電圧 5kV で観察および分析を行った．

Table 5-2　List of galvanized steels.　(○:Operated)

Treatment	Pre-treatment with ammonium sulfate	Oxidation prior to annealing	Galvanizing
Without oxidation	—	—	○
Oxidation prior to annealing	—	○	○
Ammonium sulfate	○	○	○

５．３　結果

５．３．１　合金化挙動に及ぼす促進した焼鈍前酸化の影響

Fig.5-3 に，未酸化材，酸化材（鉄酸化物量 0.31ｇ・m^{-2}），硫黄質量 90mｇ・m^{-2} の硫酸アンモニウム処理材（鉄酸化物量 0.62ｇ・m^{-2}）および軟鋼にめっきを施した材料を合金化温度 793K で合金化処理したときの，合金化時間とめっき層の鉄含有率との関係を示す．未酸化材の合金化速度は他材に比べて遅く，鉄含有率 10mass%を得るのに 40s 要した．また，酸化材の合金化速度は未処理材より促進されたが，軟鋼よりは遅かった．これらに対して硫酸アンモニウム処理材の合金化速度は促進され，合金化速度は軟鋼と同程度になった．

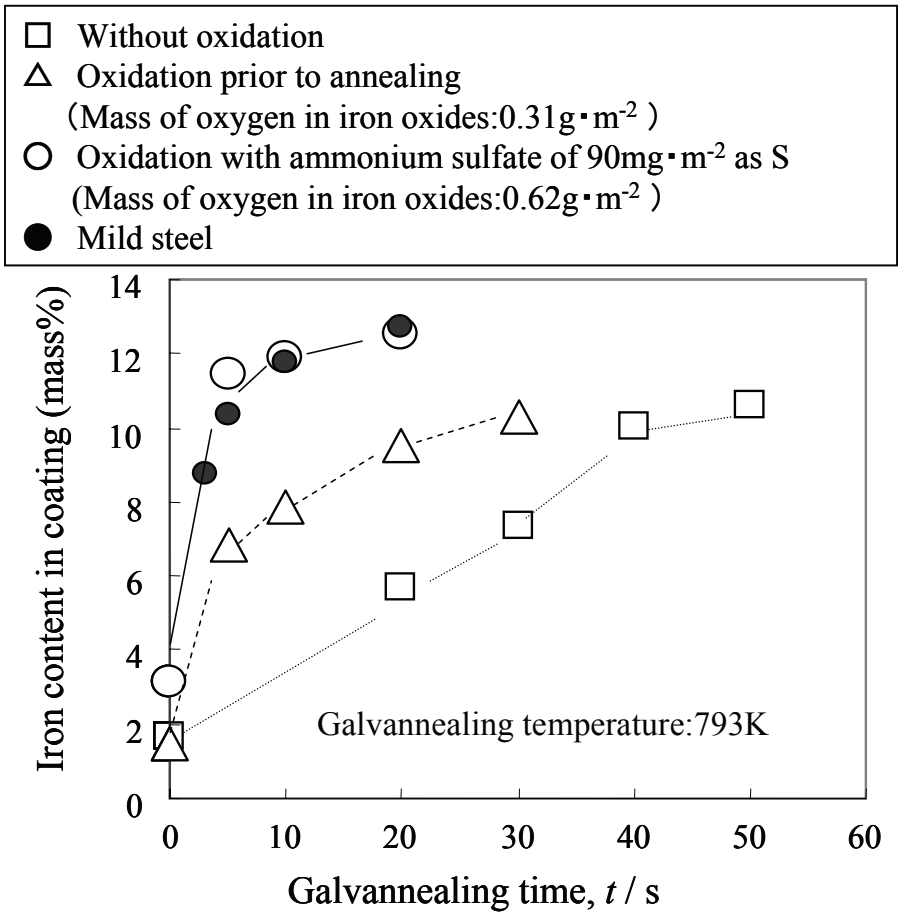


Fig.5-3　Effect of galvannealing time on iron content in coating. The steels were annealed, galvanized and galvannealed at 793K.

Fig.5-4 に，酸化材（鉄酸化物量 0.31ｇ・m^{-2}）および硫黄質量 90mｇ・m^{-2}の硫酸アンモニウム処理材（鉄酸化物量 0.62ｇ・m^{-2}）のめっき材を 793K で合金化処理を施し，得られた GA の表面を SEM で観察した結果を示す．酸化材の GA の表面は凹凸があるのに対し，硫酸アンモニウム処理材の GA の表面は酸化材に比べて平滑化されていた．

５．３．２　合金化処理前のめっき層性状

Fig.5-5 に，未酸化材，酸化材（鉄酸化物量 0.23ｇ・m^{-2}）および硫黄質量 62mｇ・m^{-2}の硫酸アンモニウム処理材（鉄酸化物量 0.46ｇ・m^{-2}）のめっき材について，発煙硝酸により亜鉛および Fe-Zn 合金を溶解除去し SEM で観察した結果を示す．また，Table 5-3 には Fig.5-5 中の白点部を EDX で点分析した結果を示す．表には，測定したアルミニウムのカウントを硫酸アンモニウム処理材の値で規格化した値を示す．未処理材からは，アルミニウムは検出されなかった．また，酸化材では B 部からはアルミニウムが検出されたが，C 部からはアルミニウムは検出されず，アルミニウム分布は不均一であった．一方，硫酸アンモニウム処理材は，アルミニウムが検出された部分から成るほぼ均一な外観を呈した．なお，検出されたアルミニウムは，めっき時にめっき／鋼板界面に生成した Al-Fe 合金に由来する[1, 4, 5]．

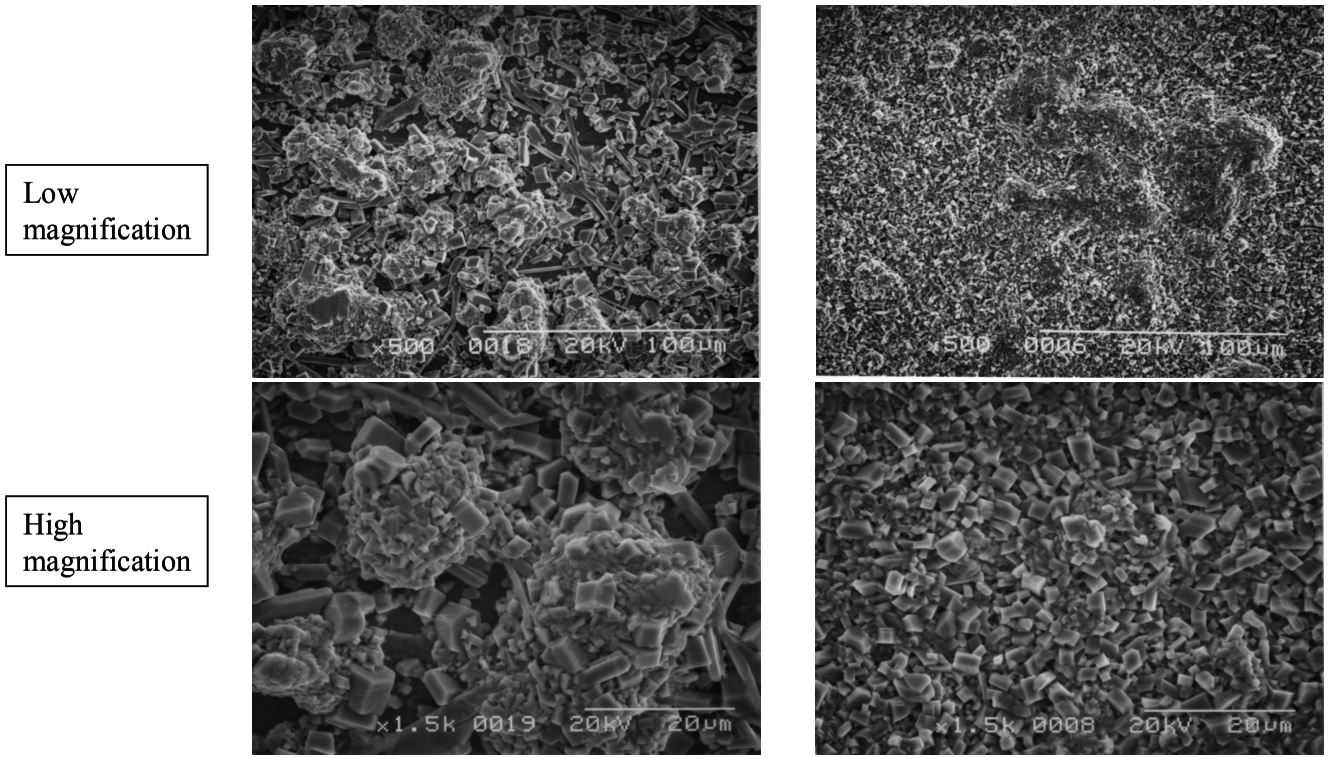
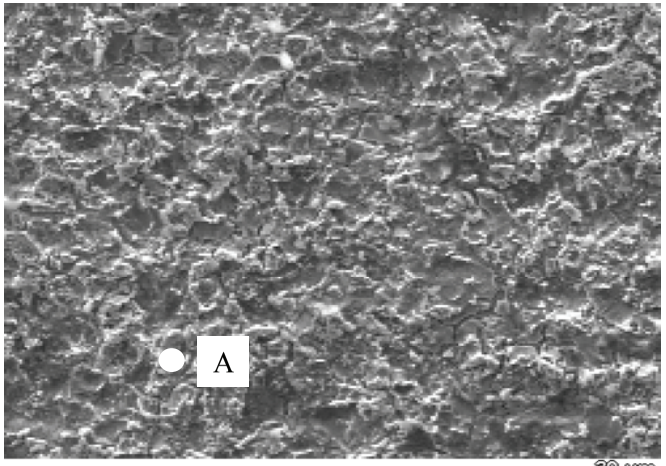
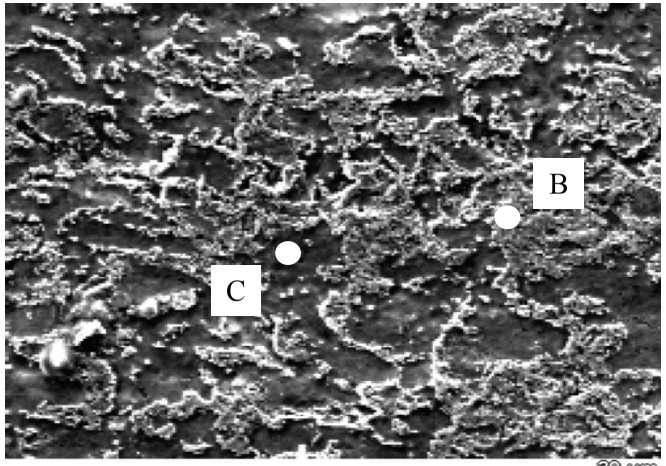


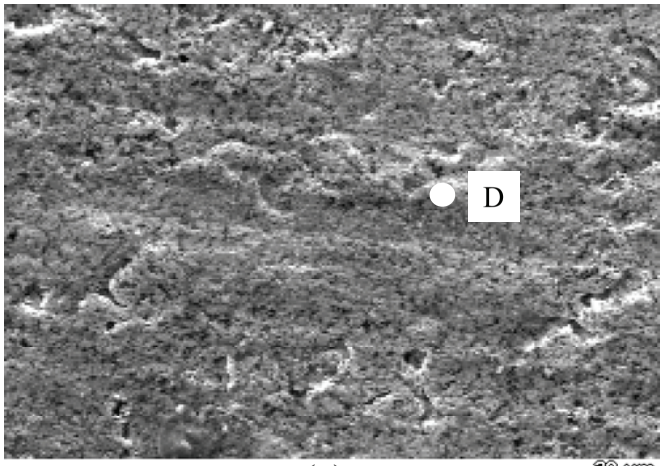
Fig.5-4 SEM micrographs of the galvannealed steel surfaces:
(a) The steel oxidized prior to annealing; mass of oxygen in iron oxides of 0.31g·m^{-2}. Fe content:10.3mass%.
(b) The steel treated with ammonium sulfate of 62mg·m^{-2} as S oxidized prior to annealing; mass of oxygen in iron oxides of 0.62g·m^{-2}. Fe content:11.5mass%.
The steels were oxidized, annealed, galvanized and galvannealed at 793K.



(a)



(b)



(c)

Fig.5-5 SEM micrographs of the surfaces of the steels which zinc overlay coating and Fe-Zn intermetallics were stripped with fuming nitric acid:
(a) The steel without oxidation prior to annealing
(b) The steel oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of 0.23g･m^{-2}
(c) The steel treated with ammonium sulfate of
62mg･m^{-2} as S oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of 0.46g･m^{-2}
The steels were annealed, followed by galvanizing.
EDX analysis was performed at the portions indicated by white points.

Table 5-3　　EDX analysis of Al for Al-Fe intermetallics.

	Normalized Al counts
Without oxidation　(A)	0
Oxidation prior to annealing　(B)	1.0
Oxidation prior to annealing　(C)	0
Ammonium sulfate　(D)	1.0

Fig.5-6 に，未酸化材，酸化材（鉄酸化物量 0.31ｇ・m^{-2}）および硫黄質量 90mｇ・m^{-2} の硫酸アンモニウム処理酸化材（鉄酸化物量 0.62ｇ・m^{-2}）のめっき材について，Al-Fe 合金中のアルミニウム質量を示す．未酸化材の場合，Al-Fe 合金はまったく生成されなかった．一方，硫酸アンモニウム処理材には，Al 質量 0.04ｇ・m^{-2} の Al-Fe 合金が生成した．また，酸化材には Al-Fe 合金は生成したが，その生成量は硫酸アンモニウム処理材の 1/4 程度であった．

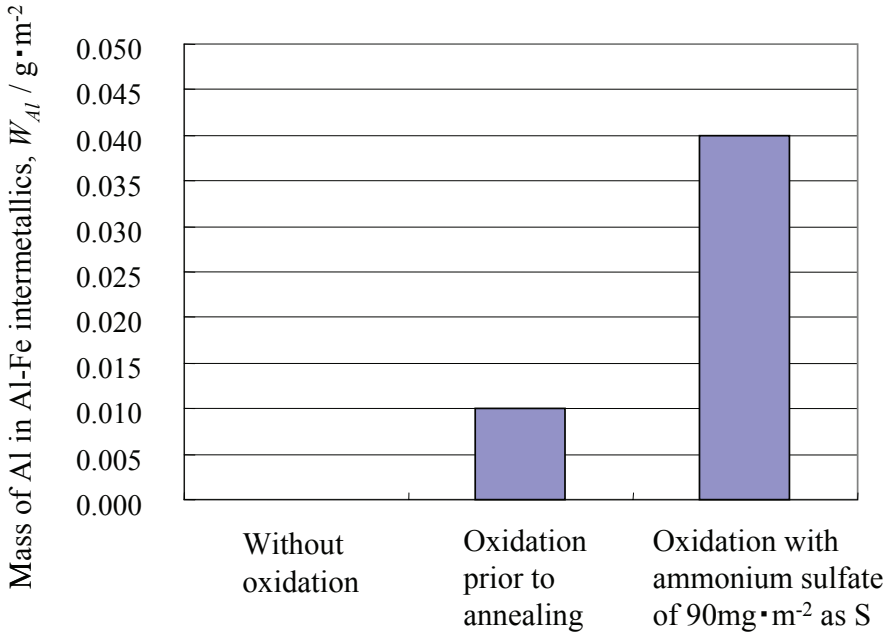


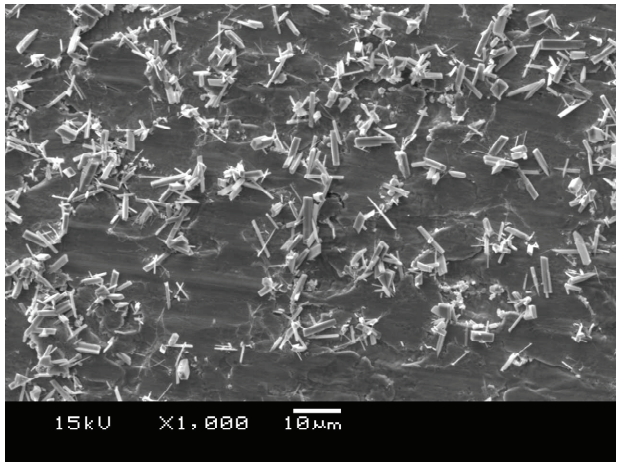
Fig.5-6　Mass of Al in Al-Fe intermetallics formed during galvanizing. The steels were annealed, followed by galvanizing.

Fig.5-7 に,Fig.5-5 で示しためっき材についてFe-Zn 合金[3-5]をSEM観察した結果を示す.未酸化材では Fe-Zn 合金がまばらに生成し，かなりの部分で合金化が抑制されていた．また，酸化材ではところどころに合金化していない部分が存在した．一方，硫酸アンモニウム処理材ではFe-Zn 合金が全面に均一に生成していた.

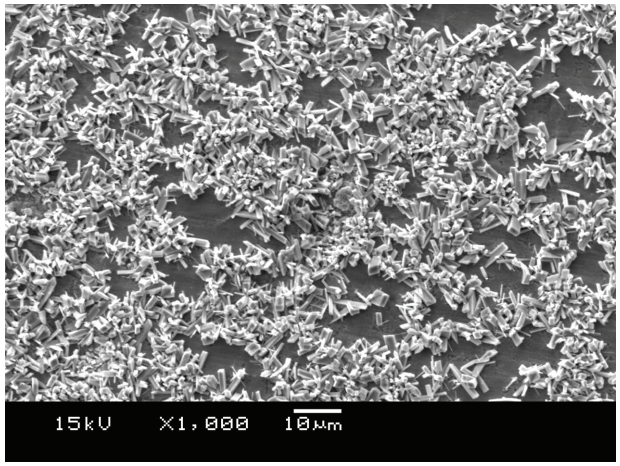
Fig.5-8 に，未酸化材のめっき層をデュポン衝撃試験で剥離し，めっき／鋼板界面の鋼板側を AES により分析した結果を示す．剥離界面の鋼板側から，酸素，鉄，珪素，マンガンおよび亜鉛が検出された．珪素およびマンガンは，鉄に対するピーク強度が高いことおよび酸素が検出されていることから，焼鈍時に表面に濃化していたSiO_2, Mn_2SiO_4[6]に由来するものと考えられる．また，亜鉛はFe-Zn 合金の一部と推定される.

Fig.5-9 に，硫黄質量62 mg･m^{-2}の硫酸アンモニウム処理を施しためっき材のめっき／鋼板界面の断面について，極低加速電圧SEM でBSE 像を観察した結果を示す．亜鉛めっき層と鋼板との間には， Fe-Zn 合金が観察された．また，鋼板のめっき層側の粒界の一部および還元鉄／鋼板界面には，明るいコントラストの部分が認められた.

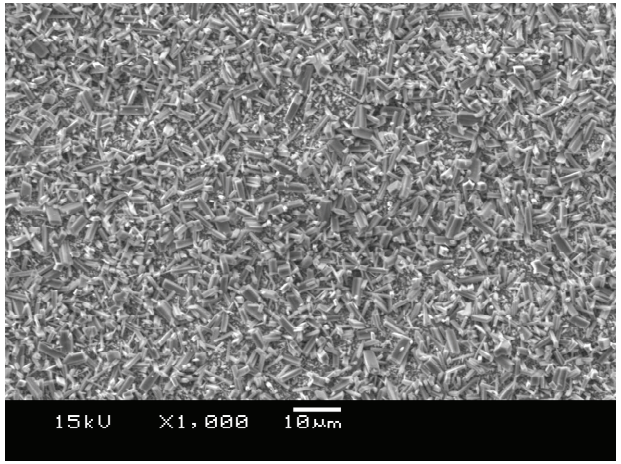
Fig.5-10 に，Fig.5-9 中点線で囲った部分について，極低加速電圧SEM でBSE 像を観察しEDX で面分析を行った結果を示す．鋼板とFe-Zn 合金との間には，焼鈍前酸化で生成された鉄酸化物[7]が焼鈍時に還元され還元鉄層[6]として観察された．また，この還元鉄層およびFe-Zn 合金層の間には，Al-Fe 合金の生成を示すアルミニウムの濃化が認められた．さらに,Fig.5-9 で明るいコントラストとして認められた鋼板の粒界の一部および還元鉄／鋼板界面には，亜鉛が検出された.



(a)



(b)



(c)

Fig.5-7 SEM micrographs of the Fe-Zn intermetallics formed during galvanizing:
(a) The steel without oxidation prior to annealing
(b) The steel oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of 0.23g·m^{-2}
(c) The steel treated with ammonium sulfate of 62mg·m^{-2} as S oxidized prior to annealing;
mass of oxygen in iron oxides of 0.46g·m^{-2}
The steels were annealed, followed by galvanizing. Zinc overlay coating was stripped with hydrochloric acid.

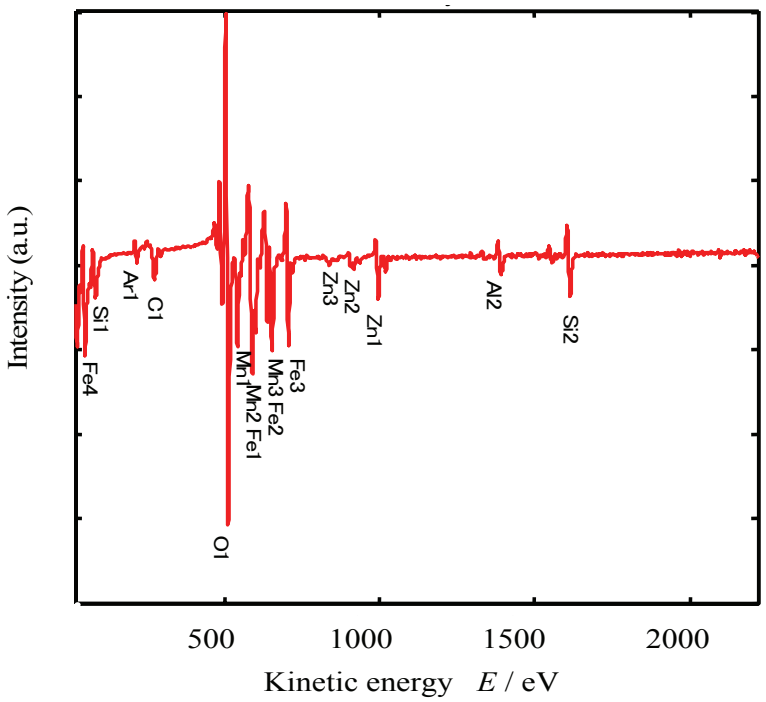


Fig. 5-8 AES spectrum of the galvanized steel without oxidation after peeling off the coating by DuPont impact test.

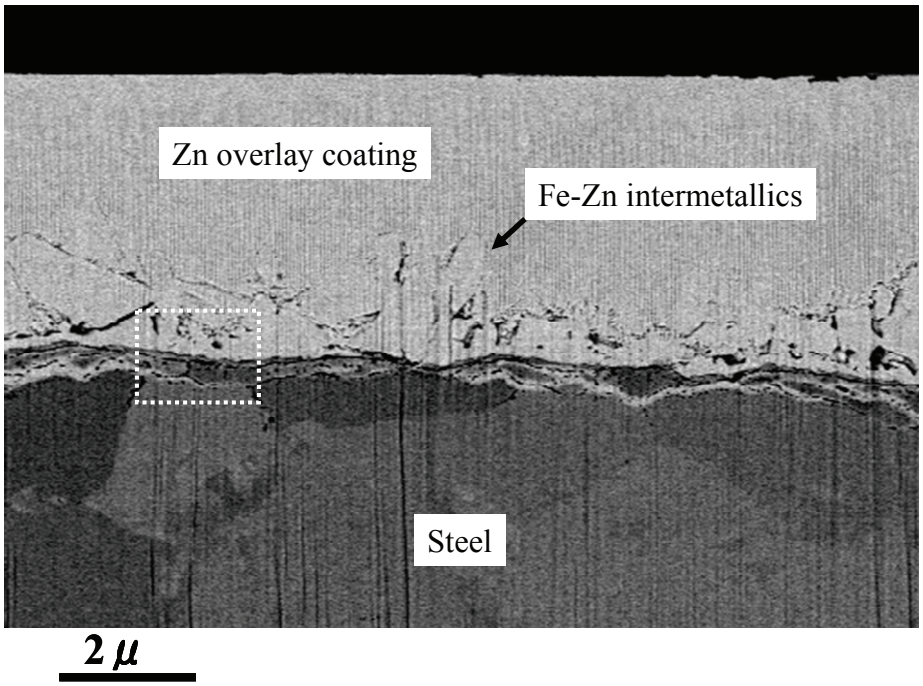


Fig.5-9 Back scattered electron image for the galvanized steel treated with ammonium sulfate by ULV-SEM. The steel treated with ammonium sulfate of 62mg·m^{-2} as S was oxidized, annealed and followed by galvanizing.

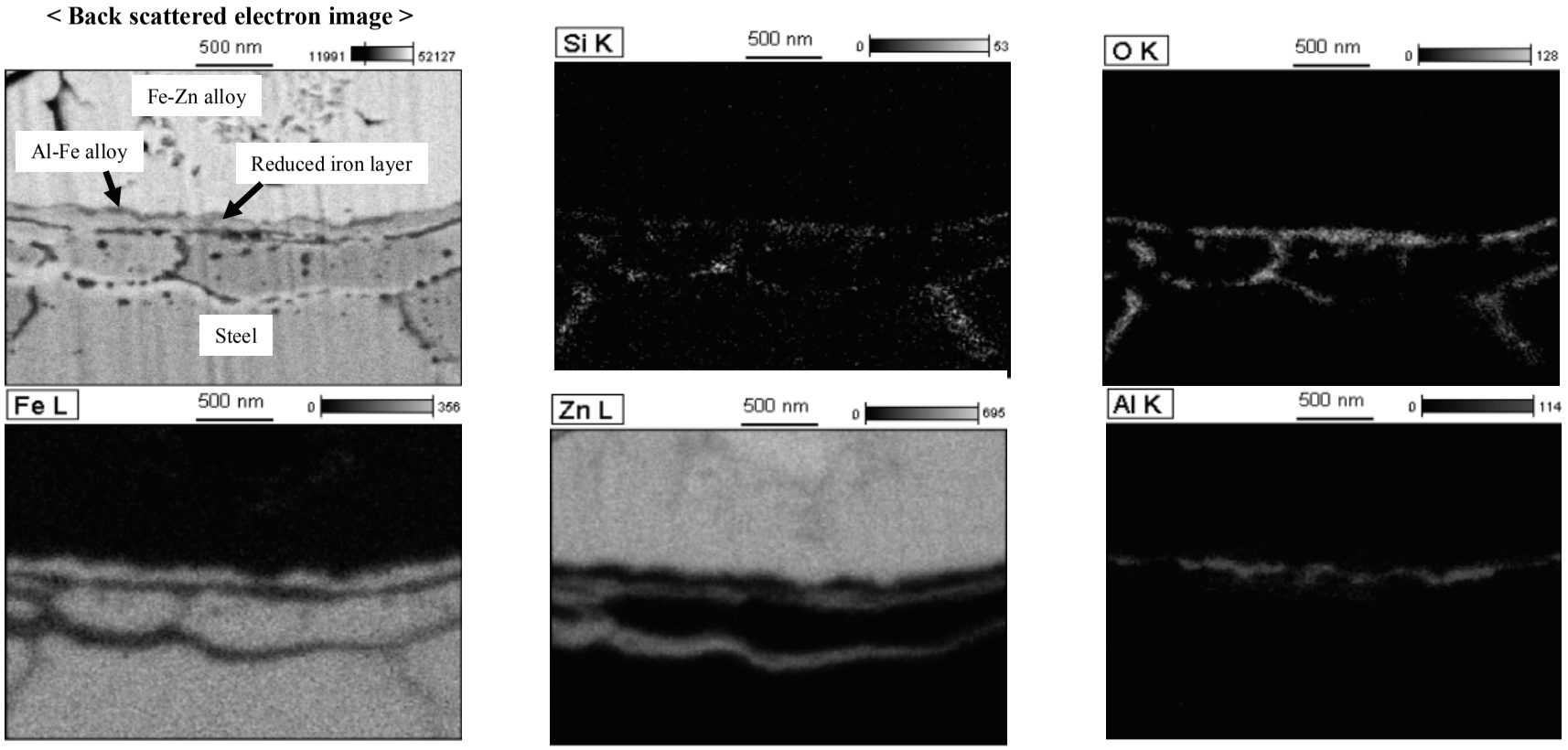


Fig.5-10 EDX elemental mapping images of Si,O,Fe,Zn and Al for the galvanized steel with ammonium sulfate by ULV-SEM. The steel treated with ammonium sulfate of 62mg・m^{-2} as S was oxidized, annealed and followed by galvanizing. The images show the area indicated by dashed line in Fig.5-9.

５．４　考察

溶融亜鉛めっきの合金化に関しては，Al-Fe 合金が合金化を遅延させることが知られている[8, 9]．しかし，合金化速度が速かった硫酸アンモニウム処理材のめっき材の Al-Fe 合金中のアルミニウム質量は，未酸化材および酸化材のめっき材の Al-Fe 合金量より多かった．したがって，硫酸アンモニウム処理により促進した焼鈍前酸化は，Al-Fe 合金による合金化遅延を上回る合金化促進効果を有することになる．この原因について，以下めっき層性状の違いから考察する．

まず，Fig.5-11 に示す 738K における Zn-Fe-Al 系３元状態図[10] および Table 5-4 に示す浴温 733K における各酸化物の解離酸素圧[11-13]を用いて，めっき時の Fe-Zn 合金の分布を考察する．なお，Table 5-4 中の値を計算するうえでの珪素およびマンガンの活量は第３章で示した値を用い，またアルミニウムの活量は浴温 733K におけるアルミニウム濃度 0.143 mass%に対応する a_{Al}=0.0182[13]を用いた．未酸化材のめっきに Al-Fe 合金が全く生成せず局部的に Fe-Zn 合金が生成していたという結果は，浴中アルミニウムによる外部酸化物の還元[5, 14]が鋼板全面で生じ，鋼板直上のアルミニウム濃度が Fig.5-11 中の Zn-Fe_2Al_5-$FeZn_7$ の３相平衡の亜鉛中アルミニウム濃度 0.12mass%より低くなったことを示唆する．Table 5-4 に示す Al_2O_3 の解離酸素圧が焼鈍材の表面に見られた SiO_2 および Mn_2SiO_4 の解離酸素圧より低いことからも，熱力学的に浴中アルミニウムによる外部酸化物の還元が起こりうることがわかる．アルミニウムによる還元により外部酸化物が局部的に消失した部分では 鋼板と溶融亜鉛との Fe/Zn 反応を抑制する障壁がないので，Fe-Zn 合金がその箇所に生成する．一方，浴中アルミニウムによる還元後も外部酸化物が残存する箇所では，残存する外部酸化物が Fe/Zn 反応を抑制するため Al-Fe 合金および Fe-Zn 合金のどちらも生成しなかったと考えられる

一方，硫酸アンモニウム処理材の場合，めっき前の鋼板に外部酸化物が存在しないためアルミニウム濃度が低減せず Al-Fe 合金は鋼板全面に均一に生成した．また，外部酸化物による Fe/Zn 反応の抑制が起こらないため，Fe-Zn 合金は Al-Fe 合金上に均一に生成した．

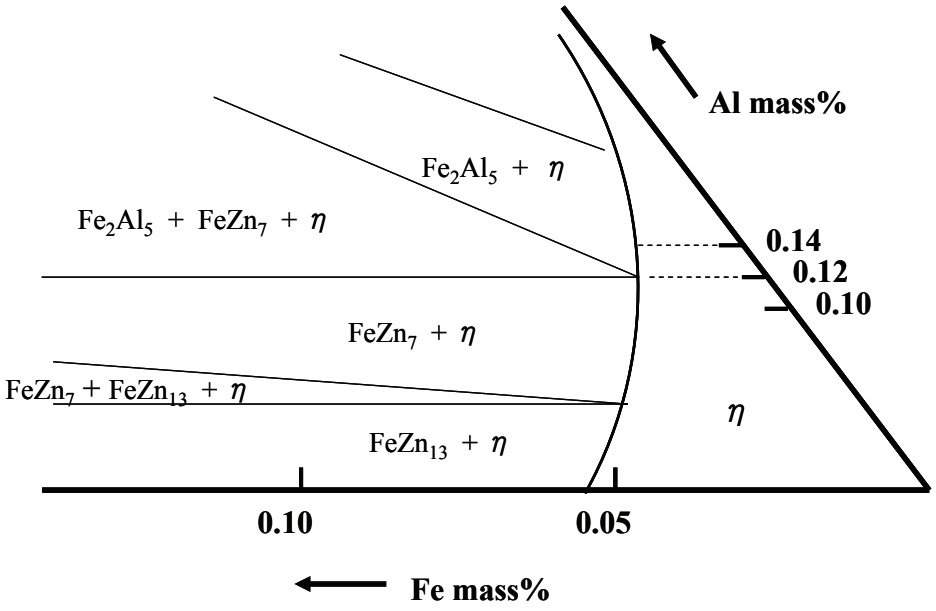


Fig.5-11 Fe-Al-Zn ternary phase diagram at 738K showing the Zn-rich corner. [10)]

Table 5-4 Oxygen partial pressures of binary or ternary phase equilibrium at 733K.[11-13)]

Oxides	Log(P_{O2}/Pa)
Si-SiO_2	-43.4
Mn-Si-Mn_2SiO_4	-41.3
Al-Al_2O_3	-61.2

未酸化材のめっき層／鋼板界面に残留していた外部酸化物 SiO_2 および Mn_2SiO_4 は Fe/Zn 相互拡散の障壁となることが報告されている[15]．したがって，促進した焼鈍前酸化による合金化促進の原因としては，焼鈍時の外部酸化物の生成を抑制する効果を挙げることができる．

また，促進した焼鈍前酸化により GA 表面が酸化材より平滑化された原因は，外部酸化物がなくなることで Fe/Zn 反応の局部的な抑制がなくなり Fe/Zn 反応が均一化した[15]ためと考察される．

硫酸アンモニウム処理により焼鈍前酸化が促進された鋼板には，焼鈍材の状態で鋼板最表面の外部酸化物はなかった．しかし，第４章で述べたように還元鉄層と鋼板の間には Si-Mn 複合酸化物が存在し，鋼板の粒界には Si-Mn 複合酸化物および SiO_2 が存在した．鋼板表面に濃化した外部酸化物が Fe/Zn 反応の障壁になるのに対して，上記内部酸化物により合金化が遅延しなかった理由は，めっき材の断面観察で観察された還元鉄／鋼板界面および一部の鋼板粒界への亜鉛の進入による効果と考察される．すなわち，この亜鉛が進入した還元鉄／鋼板界面および鋼板粒界が，合金化処理時の Fe/Zn 相互拡散の経路として作用したものと考えられる． この亜鉛は，還元鉄層にみられた直径約１μｍ以下の小孔を通じてまず還元鉄／鋼板界面に進入し，さらに粒界に進入していったものと思われる．また，還元鉄／鋼板界面および粒界への亜鉛の進入は，溶融亜鉛中のアルミニウムがそこに存在する内部酸化物を還元することにより進行したものと推定される．

第４章で述べたように，珪素含有鋼に対する硫酸アンモニウム処理による焼鈍前酸化促進技術は，通常の CGL 操業条件でも不めっき抑制が可能な技術である．本研究によって，硫酸アンモニウム処理により促進した焼鈍前酸化が合金化促進に有効であり，十分な合金化速度が確保できない焼鈍前酸化条件において軟鋼と同程の合金化速度が得られることが示唆された．以上から，本技術は生産性を低下させることなく不めっきのない GA を製造できるという点で工業的に意義があると言える．

５．５　結論

珪素 1.4mass%含有する鋼に対して，硫酸アンモニウム処理により促進された焼鈍前酸化が合金化挙動に及ぼす影響を定量的に把握し，合金化促進機構を考察した．

１．硫酸アンモニウム処理により促進した焼鈍前酸化は，合金化を促進した．十分な合金化速度が確保できない焼鈍前酸化条件において，促進した焼鈍前酸化により軟鋼と同程度の合金化速度が得られた．

２．合金化処理時に Fe/Zn 合金化反応の障壁になる外部酸化物がめっき層／鋼板界面にないこと，および還元鉄／鋼板界面および鋼板粒界への亜鉛の進入が Fe/Zn 相互拡散の経路として働くことにより，促進した焼鈍前酸化は合金化を促進すると考察される．

３．本技術は生産性を低下させることなく不めっきのない GA を製造できるという点で工業的に有意義である．

第５章の参考文献

1) G.H. Harvey and P.D. Mercer, "Aluminium-Rich Alloy Layers Formed During the Hot Dip Galvanizing of Low Carbon Steel," Metall. Trans., Vol.**4** (1973), pp. 619-621.

2) 船橋佳子，京馬幸子，吉田直志，松村泰治，"溶融 Zn めっき鋼板のＡｌ富化層分析方法の開発，" 材料とプロセス, Vol.**4** (1991),1412

3) 稲垣淳一，櫻井理孝，渡辺豊文，"合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける合金化反応と皮膜構造，" 鉄と鋼, Vol.**79** (1993), No.11, pp. 1273-1277.

4) E. Baril and G. L`Esperance, "Studies of the morphology of the Al-rich interfacial layer formed during the hot dip galvanizing of steel sheet," Metall. Trans. A, Vol.**30A** (1999), pp. 681-695.

5) E.M. Bellhouse and J.R. McDermid, "Selective Oxidation and Reactive Wetting of a 1.0 Pct Si- 0.5 Pct Al and 1.5 Pct Si TRIP-Assisted Steels," Metall. Trans.A, Vol.**41A** (2010), pp. 1539-1553.

6) 飛山洋一, 多田雅彦, 藤田　栄, 竹山雅夫, "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珪素含有鋼板のめっき性改善," 日本金属学会誌, Vol.79 (2015), No.5, pp. 249-256.

7) 飛山洋一, 多田雅彦, 藤田　栄, 竹山雅夫, "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," 日本金属学会誌, Vol.78 (2014), No.12, pp. 441-448.

8) 日戸　元, 山崎桓友, 森田矩夫, 矢部克彦, 板東誠志郎, "溶融亜鉛めっき鋼板の合金化におよぼす亜鉛浴中の Al の影響," 鉄と鋼, Vol.70 (1984), No.14, pp. 1719-1726.

9) 浦井正章, 有村光史, 寺田　誠, 山口雅彦, 堺　裕彦, 野村伸吾, "合金化溶融亜鉛めっき鋼板のパウダリング特性に及ぼすめっきならびに合金化条件の影響," 鉄と鋼, Vol.77 (1991), No.7, pp. 971-978.

10) 山口　洋, 久松敬弘, "連続溶融亜鉛めっきにおける添加アルミニウム量の制御," 鉛と亜鉛, Vol.56 (1973), No.11, pp. 19.

11) O. Kubaschewski, E.L. Evans and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1965), pp.421-429.

12) E.T. Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, (1980), pp.5-24.

13) J. Nakano, D.V. Malakhov, S. Yamaguchi and G.R. Purdy, "A full termodynamic optimization of the Zn-Fe-Al system within the 420-500℃ temperature range," Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry Vol.31 (2007), pp. 125-140.

14) 鈴木善継: 学位論文, 東京大学, (2010)

15) 鈴木善継, 杉本芳春, 藤田　栄, "Si,Mn,P 添加高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化特性および耐パウダリング性に及ぼす内部酸化の影響," 表面技術, Vol.58 (2007), No.3, pp. 183-190.

第６章　実機プロセスにおける焼鈍前酸化促進処理の珪素含有鋼板への適用と検証

６．１　緒言

前章までに，珪素含有鋼板の濡れ性改善および合金化促進に対する硫酸アンモニウム処理の有効性およびその機構を，実験室での結果を基に述べてきた．本章では，実機 CGL において硫酸アンモニウム処理を行い，その効果を検証した結果を述べる．また，実機実験材を用い，自動車用鋼板として要求される諸性能の調査を行う．以上の結果から，CGL における珪素含有鋼を素材とした GA 製造に関する硫酸アンモニウム処理の有効性について総合的に考察する．

６．２　実験方法

実機実験を福山#3CGL において行った．福山#3CGL のライン構成は，第１章で示した福山#2CGL のライン構成とほぼ同様である．Table 6-1 に実機実験に用いた素材の成分を，Table 6-2 に実機実験条件を示す．なお，実機実験時には DFF の加熱バーナーの空燃比を現有設備の最大に設定した．また，焼鈍前酸化時の鋼板温度を DFF の出側で測定した．本実験では，この温度を DFF 板温とする．

Table 6-1　Chemical Compositions of steel.（mass%）

C	Si	Mn	P	S
0.12	1.42	1.92	0.019	0.0011

Table 6-2　Experimental conditions in CGL.

Line speed	120 m･min^{-1}
Sheet temperature at DFF	923, 973K
RTF atmosphere	5.8vol%H_2-N_2
Bath temperature	733K
Al content in a bath	0.13mass%

前処理として DFF 入り側で硫酸アンモニウム水溶液を鋼板に噴霧した．合金化処理した鋼板の硫黄の分析値から硫酸アンモニウム処理する前の鋼板中に含有される硫黄質量を差し引くことで，硫酸アンモニウム処理によって増加した硫黄質量を求めた．硫黄増量は約 80mg/m^2 であった．なお，硫黄の分析方法は，第 3 章で示した方法によった．

実機実験材の濡れ性を合金化処理した後の表面外観から判定した．単位面積あたりの不めっきの個数に応した 4 段階で濡れ性を評価した．

GA の鉄含有率とめっき層性状および性能との関係を調査するために，CGL の合金化炉の IHS(Induction Heating Section)の出力を適宜変更して合金化処理を行った．めっき層中の鉄含有率の測定は，第 5 章と同様の方法によった．

GA のめっき層と鋼板との密着性はめっき相構造と密接な関係があり，めっき層／鋼板界面に存在する Γ＋Γ$_1$ 相の生成を抑制することにより密着性は良好になる [1, 2]．今回の実験材に対して，以下の方法でめっき／鋼板界面に存在する Γ＋Γ$_1$ 相を調査した．まず，めっき鋼板と冷延鋼板をエポキシ系接着剤にて接着面積 20×25ｍｍ，接着剤厚さ 2ｍｍで接合し，これを 443K で 20min.焼き付けた．次に，接合サンプルを引張り試験機で 50mm･min.$^{-1}$ の速度で引張り，めっき層をめっき／鋼板界面から剥離した．さらに，剥離しためっき層をめっき層／鋼板界面側から Cu-Kα 管球を用いたＸ線回折により調査した．管電圧 50ｋV，管電流 250mA の条件で θ―２ θ 法によりスキャンし，Γ（310），Γ$_1$（620）に相当する

格子面間隔 d=0.259nm の回折ピーク強度を測定した．なお，X 線回折における GA のΓ相およびΓ$_1$相を示すピークは重なっており分離できない[3]．したがって，本研究ではΓ（310），Γ$_1$（620）に相当する格子面間隔 d=0.259nm の回折ピーク強度を測定し，この値をΓ＋Γ$_1$相強度とした．

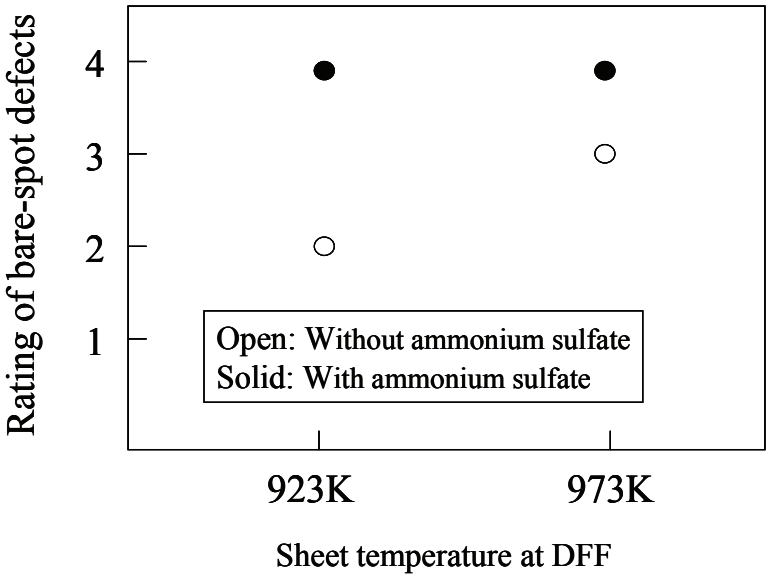
耐パウダリング性調査は，以下の方法によった．まず，テープを貼ったサンプルに対して 90°曲げ戻し試験を行った．次に，テープに付着しためっき剥離粉を蛍光Ｘ線装置で分析し，亜鉛のカウント数を測定した．各試料のカウント数を DFF 温度 923K，鉄含有率 9.8%の未処理材のカウント数で規格化した値をパウダリング指数とした．

６．３　結果

６．３．１　濡れ性改善および合金化促進効果

Fig.6-1 に，実機実験材の濡れ性を示す．硫酸アンモニウム処理を施さない場合，DFF 板温 923K 時には 10～100 個・m^{-2}の不めっきが見られ，973K 時には 1～10 個・m^{-2}の不めっきが観察された．一方，硫酸アンモニウム処理を施した場合，DFF 板温 923K，973K いずれの場合も，不めっきの発生は見られなかった．

Fig.6-2 に，合金化炉の IHS の出力と GA の鉄含有率との関係およびそれに及ぼす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のない場合，DFF 板温の高いほうが合金化速度は速かった．一方，同じ DFF 板温で比較すると，硫酸アンモニウム処理により合金化は促進された．また，硫酸アンモニウム処理を施した場合の合金化速度は，DFF 板温で差が見られなかった．



Rating of bare-spot defects	Number of bare spot per m²
4	none
3	1～10
2	10～100
1	more than 100

Fig.6-1 Wettability of Si-bearing steel manufactured as an experiment in CGL.

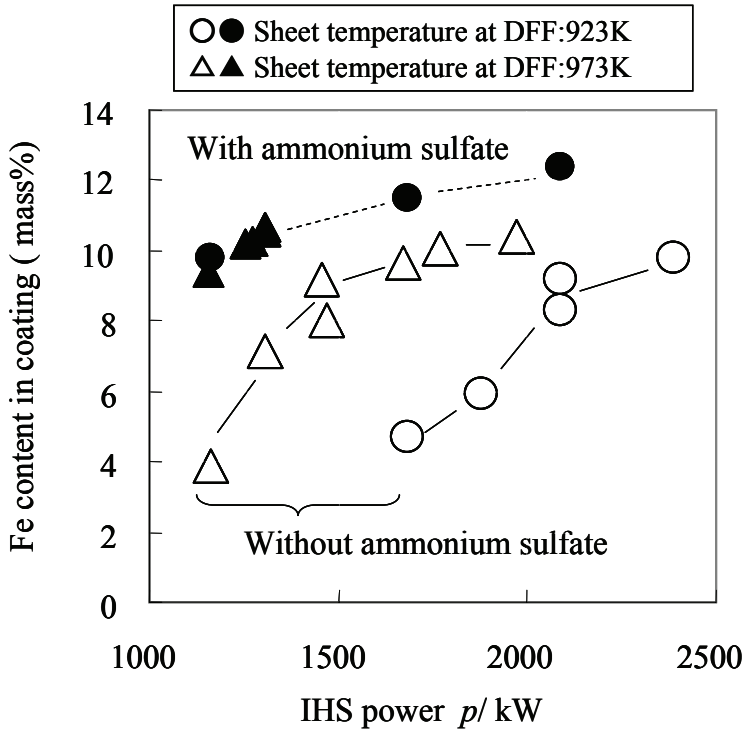


Fig.6-2 Effect of ammonium sulfate on galvannealing rate of Si-bearing steel manufactured as an experiment in CGL.

６．３．２　実機実験材の諸性能

Fig.6-3 に，CGL での実機実験により得られた GA の鉄含有率とパウダリング指数との関係およびそれに及ぼす硫酸アンモニウム処理の影響を示す．DFF 板温が同じものについて同一鉄含有率で比較すると，耐パウダリング性は硫酸アンモニウム処理により改善されたことがわかる．

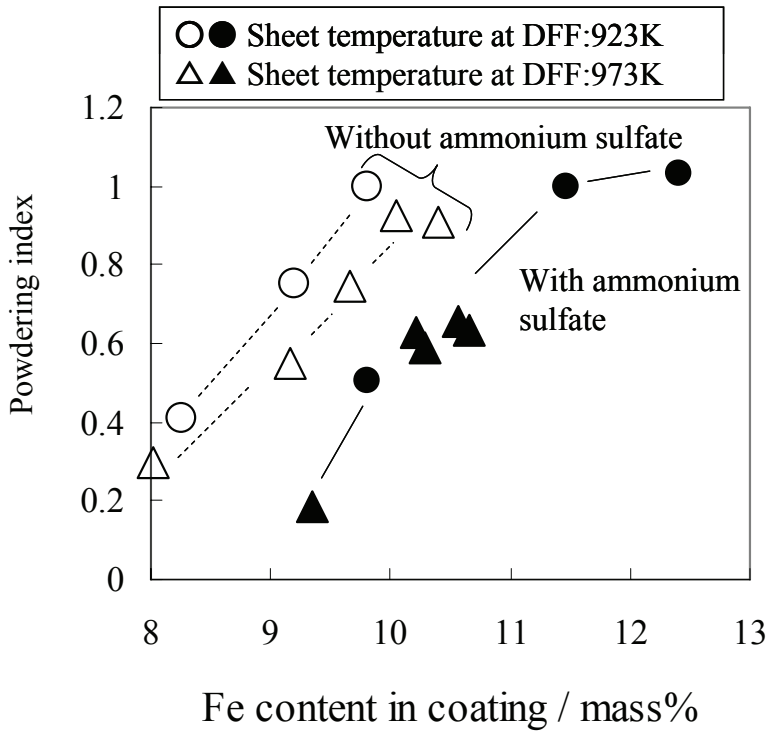


Fig.6-3　Effect of ammonium sulfate on anti-powdering property of galvannealed coating of Si-bearing steel manufactured as an experiment in CGL.

Fig.6-4 に， X 線回折で調査した GA の Γ＋Γ_1相強度（d:0.259nm）に及ぼす硫酸アンモニウム処理の影響を DFF 板温別に示す．図には，各 DFF 板温でほぼ同一鉄含有率の GA の値を示した．硫酸アンモニウム処理は，いずれの DFF 板温でも同一鉄含有率での比較で Γ＋Γ_1相の生成を抑制した．

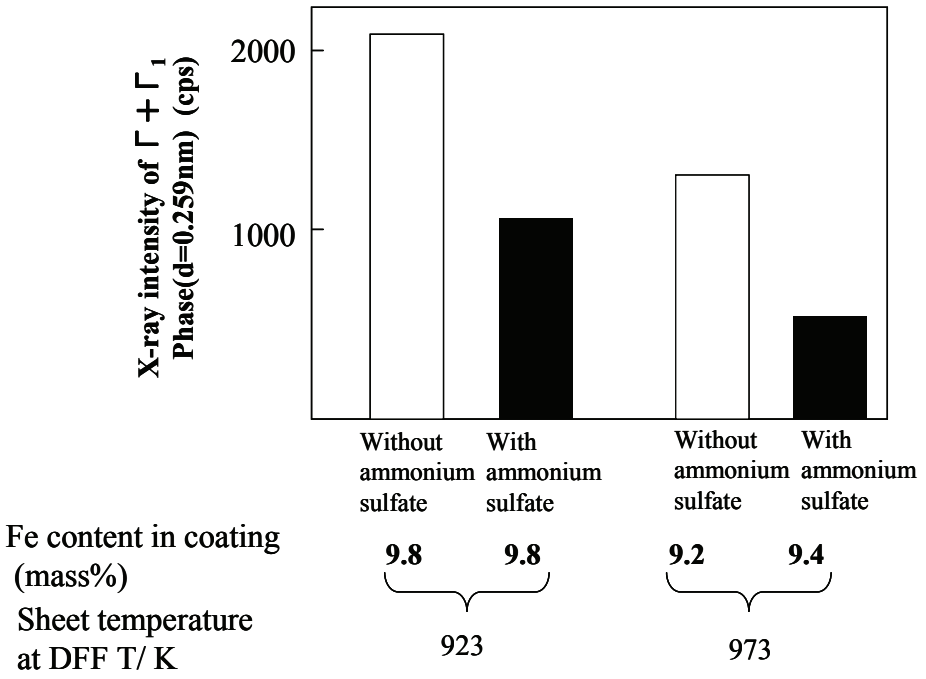


Fig.6-4 X-ray intensity of Γ + Γ_1 phase of galvannealed coating of Si-bearing steel manufactured as an experiment in CGL.

Table.6-3 に，自動車用表面処理鋼板として要求される耐パウダリング性以外の性能に関して調査した硫酸アンモニウム処理材の結果を，未処理材との比較で示す．硫酸アンモニウム処理材は，調査した全性能について未処理材と同等の良好な性能を示した．

Table 6-3 Evaluation of GA manufactured as an experiment in CGL.

Property		Test method	Evaluation of GA	
			Without S*	With S*
Form-ability	Drawability	Limiting Drawing Ratio	good	good
	Stretch flange-ability	Hole-expanding test	good	good
	Secondary work embrittlement	Fracture test	good	good
	Frictional property	Friction test	good	good
Fatigue		Bending test of flat plate	good	good
Spot weldability		Tensile shearing test	good	good
		Biaxial tensile test	good	good
Phosphatability		Coating weight	good	good
		Crystal size	good	good
Paintability		Coating adhesion test	good	good
		Stone chipping test	good	good
		DuPont impact test	good	good
Corrosion resistance		Salt spray test	good	good
		Salt dipping test	good	good
		Cyclic corrosion test	good	good

*)S : Ammonium sulfate

６．４　考察

前章までで述べたように，本開発技術の本質はCGLの焼鈍前酸化で酸化しにくい珪素含有鋼板に必要量の鉄酸化物を施すことにある．DFFでの鋼板の鉄酸化物量は，第３章で示したように鋼板温度および雰囲気の酸素ポテンシャルに依存する．

本実機実験はDFFでの空燃比一定すなわち酸素分圧一定の条件で行ったため，鋼板の酸化はDFF板温に支配される．硫酸アンモニウム処理を施さない場合，濡れ性はDFF板温が高いほうが良好であった．また，第３章で示した実験の結果からも，鋼板の高温化による濡れ性改善が予想される．しかし，DFF板温を現行より上げるための急速加熱は鋼板形状不良といった操業上の問題を誘発することから，現有設備でDFF板温の高温化を図ることは困難となる．

一方，鉄酸化物量確保のためには現行DFF板温で雰囲気の酸素ポテンシャルを上げる方法が考えられる．しかし，本実機実験結果はDFF加熱バーナーの空燃比最大条件での結果であり，酸素分圧をさらに上げるためには新たな設備改造を必要とする．

以上から，本研究で提案する硫酸アンモニウム処理による酸化促進技術は，現有設備で珪素含有鋼を素材とした不めっきのない高品質なGAを高速で製造するうえで有効な方法と言える．

本実機実験は，ラインスピード一定，すなわち合金化時間一定で行われた．硫酸アンモニウム処理により同一鉄含有率を得るためのIHS出力が低くなったという結果は，合金化温度が低くなったことを意味する．したがって，硫酸アンモニウム処理により耐パウダリング性が改善された理由は，合金化温度の低下により相構造として$\Gamma+\Gamma_1$相の生成が抑制されたため[4)]と考察される．

CGLで珪素含有鋼のような合金化速度の遅い鋼種に対して良好な耐パウダリング性を確保したまま合金化させるためには，合金化温度を下げ長時間で合金化する，すなわちラインスピードを低減する必要がある．これに対して，硫酸アンモニウム処理による酸化促進技術は，合金化を促進するため高生産性を維持したまま耐パウダリング性の優れたGAを製造することが可能となる．また，従来よりもラインスピードを上げ軟鋼と同程度のラインスピードで操業できることは製造コストの低減につながり，低廉な製造が可能となる．

６．５　結論

硫酸アンモニウム処理を実機に適用し，珪素含有鋼を素材とした GA 製造における有効性を検証した．

１．硫酸アンモニウム処理により，濡れ性改善効果および合金化促進効果が実機で発現した．

２．硫酸アンモニウム処理による合金化促進により同一ライン速度での合金化温度の低減が可能になったため，GA のΓ＋Γ_1相の生成が抑制され耐パウダリング性が改善された．

３．硫酸アンモニウム処理した GA は，自動車用表面処理鋼板として要求される耐パウダリング性以外の性能について未処理 GA と同等の良好な性能を示した．

以上より，本技術は既存 CGL において高効率かつ低廉に高性能 GA を製造する方法として有効な技術であると結論付けられる．

第６章の参考文献

1)　浦井正章, 有村光史, 寺田　誠, 山口雅彦, 堺　裕彦, 野村伸吾, "合金化溶融亜鉛めっき鋼板のパウダリング特性に及ぼすめっきならびに合金化条件の影響," 鉄と鋼, Vol.**77** (1991), No.7, pp. 971-978.

2)　飛山洋一, 加藤千昭, 森戸延行, "合金化溶融亜鉛めっき鋼板の密着性に及ぼすめっき相構造の影響," 材料とプロセス, Vol.**4** (1991),1638

3)　櫻井理孝, 張. 力偉, 田尻泰久, 近藤隆明, "合金化溶融亜鉛めっき鋼板の耐パウダリング性に及ぼすめっき皮膜構造の影響," 鉄と鋼, Vol.**77** (1991), No.7, pp. 979-986.

4)　鈴木善継, 杉本芳春, 藤田　栄, "Si,Mn,P 添加高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化特性および耐ﾊﾟｳﾀﾞﾘﾝｸﾞ性に及ぼす内部酸化の影響," 表面技術, Vol.**58** (2007), No.3, pp. 183-190.

第７章　総括

地球環境問題から要求される自動車車体軽量化および車体防錆の観点から，現在高張力鋼板を素材とする GA の開発が鉄鋼各社の重要課題となっている．高張力鋼板の中でも鋼中成分として珪素を含有する鋼板は，低廉でかつ優れた機械的特性を有するため熱間，冷間圧延材として開発，実用化されている．一方，珪素含有鋼板を GA の素材として用いる場合には，表面品質および生産性低下が問題となる．

本研究では，珪素含有高強度鋼板を素材とする GA を既存の酸化還元型 CGL で低廉かつ高効率で製造するためのプロセスを構築することを目的とした．本論文は，7 章からなる．以下に，各章の概要を示す．

第 1 章「緒論」では，地球環境問題の解決，資源の有効活用から高強度鋼板を素材とした亜鉛系めっき鋼板の開発が強く望まれている現状，および機械的特性に優れ低廉な珪素含有鋼板を素材とした GA の新製造プロセス開発の必要性について述べた．また，高強度鋼板を素材とした GA の製造に関する従来技術の現状を概観し，製造上の問題点を指摘するとともにその課題解決の原理および手法を提案し，本研究の意義および目的について述べた．

第２章「酸化還元法による濡れ性改善の実験室的検証」では，酸素含有電析鉄層および無酸素電析鉄層を用いたモデル実験を行い，酸化還元法による珪素含有鋼板の濡れ性改善の効果およびその機構を調べた．その結果，電析鉄層中に酸素が存在すると焼鈍時に珪素の内部酸化が生じて，試料表面に還元鉄層 が生成することを明らかにした．以上から，濡れ性の改善には焼鈍条件の影響を受けにくい酸化還元法が有効であることを示した．

第３章「焼鈍前酸化における鉄酸化物形成に及ぼす FeS の効果」では，珪素含有鋼板の酸化促進のために鉄の硫化物を焼鈍前酸化時に意図的に生成させるという考え方にもとづき，焼鈍前酸化に先立って硫酸アンモニウム水溶液を鋼板に塗布することの効果を調べた．その結果，硫酸アンモニウム処理は，雰囲気の酸素分圧 100Pa 時に鉄酸化物の生成量を約２倍に増加し酸化を珪素無添加鋼板の水準まで促進すること，また，促進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 が存在することを確認した．この結果から，酸化の促進は， FeS の形成による Fe イオンの外方拡散の促進に起因すると考察し

た．以上より，硫酸アンモニウム処理は，珪素含有鋼板特有の課題である焼鈍前酸化における鉄酸化物量確保に有効な手段であることを見出した．

第４章「焼鈍前酸化促進処理を施した珪素含有鋼板の濡れ性」では，硫酸アンモニウム処理した焼鈍前酸化材に還元処理および亜鉛浴への浸漬を行い，濡れ性について調べた．その結果，従来不めっきが発生していた焼鈍前酸化条件下で，硫酸アンモニウム処理により不めっきの発生を抑制することに成功した．この酸化促進による濡れ性改善は，珪素の内部酸化により，還元雰囲気中での焼鈍時に鋼板表面に外部酸化物のない連続した還元鉄層が十分に生成することに起因することを明らかにした．

第５章「焼鈍前酸化促進処理を施した溶融亜鉛めっき鋼板の合金化」では，前章までのプロセスにて処理した溶融亜鉛めっき鋼板に合金化熱処理を施し，現実のプロセスに対応した合金化が可能か否かについて定量的な評価を行った．その結果，本鋼は従来の軟鋼と同程度の合金化速度を有し，これは Fe/Zn 合金化反応の障壁になる外部酸化物生成の抑制および還元鉄／鋼板界面および鋼板粒界への Zn の進入に起因すると考察した．

第６章「実機プロセスにおける焼鈍前酸化促進処理の珪素含有鋼板への適用と検証」では，前章までの一連の処理を利用して，硅素含有高強度鋼板に対し既存の酸化還元型 CGL において実機実験を行った．その結果，実機における硫酸アンモニウム処理は，濡れ性を改善しかつ合金化も促進すること，また，得られた GA は自動車用鋼板としての良好な性能を有することを検証した．これらより，本技術が生産性を低下させることなく諸性能に優れた GA を製造する技術であることを確認した．

以上本研究により，優れた機械的特性確保に必須である珪素を鋼中に高濃度含有し，かつ自動車用鋼板として要求される諸性能に優れた高強度鋼を素材とする GA を，既存の酸化還元型 CGL で高効率かつ低廉に生産する製造法の具体的な提案に至り，実用化の製造プロセスを構築した．

謝辞

本研究をまとめるにあたり，終始懇切丁寧な暖かいご指導を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻竹山雅夫教授に心より深く感謝いたします．本論文の完成は，竹山先生の技術の本質を掌握されたご指導と終始頂戴いたしましたご鞭撻なくしてはありえませんでした．

また，本論文の審査にあたり有益かつ的確なご助言をいただきました東京工業大学大学院西方篤教授，林重成准教授，上田光敏准教授，小林覚講師に感謝したします．

東京工業大学丸山俊夫副学長には，学位取得の機会を頂戴いたしましたとともに常に温かい激励をいただき厚くお礼申し上げます．

本研究は JFE スチール㈱における研究成果をまとめたものであり，本研究に関する研究および発表をご許可いただいた JFE テクノリサーチ㈱影近博前社長，JFE スチール曽谷保博専務，JFE ウエストテクノロジー㈱廣畑和宏社長に感謝いたします．また，学位取得の機会を頂戴いたしただけでなく，終始暖かく見守り激励し続けていただいた JFE テクノリサーチ㈱藤田栄博士に心よりお礼申し上げます．JFE スチールで一緒に研究開発に携わっていた多田雅彦氏，技術面での議論をした鈴木善継博士に感謝いたします．JFE 鋼板㈱の小倉康嗣社長，西江泰介常務，古田彰彦センター長には温かい激励をいただきお礼申し上げます．

最後に本研究遂行に多大なご協力をいただいた JFE スチールスチール研究所の皆様，西日本製鉄所福山地区冷延部の皆様に感謝いたします．