

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|---|
| 題目(和文) | Al-Mg-Si系合金の連続溶融めっきにおける鋼板の酸化・還元前処理と初期めっき反応に関する研究 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 加茂祐一 |
| Author(English) | Yuichi Kamo |
| 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:甲第9059号, 授与年月日:2013年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:丸山 俊夫 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9059号, Conferred date:2013/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner: |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

平成 24 年度 学位論文

Al-Mg-Si 系合金の連続溶融めっきにおける
鋼板の酸化・還元前処理と初期めっき反応
に関する研究

指導教員 丸山 俊夫 教授
河村 憲一 准教授

東京工業大学大学院
理工学研究科 材料工学専攻
10D06010 加茂 祐一

目次

| | |
|--|-----------|
| 第 1 章 緒論 | 1 |
| 1.1 自動車用鋼板の高強度化の流れ | 1 |
| 1.2 自動車用鋼板の防錆技術 | 5 |
| 1.3 亜鉛資源を取り巻く状況 | 7 |
| 1.4 Al-Mg-Si 系合金めっき | 9 |
| 1.5 Al-Mg-Si 系合金めっきの実用化に向けて検討すべき課題 | 10 |
| 1.5.1 めっき前の焼鈍プロセスにおける酸化物の形成 | 10 |
| 1.5.2 焼鈍工程における、鋼板表面での酸化物形成の抑制方法 | 11 |
| 1.5.3 酸化還元法における技術的課題 | 13 |
| 1.5.4 めっき浴中における Fe の溶出 | 14 |
| 1.6 本研究の目的と構成 | 15 |
| | |
| 第 2 章 高温酸化処理過程における高温酸化皮膜表面の酸素ポテンシャル | 23 |
| 2.1 緒言 | 23 |
| 2.2 測定原理 | 28 |
| 2.3 実験方法 | 32 |
| 2.4 実験結果 | 37 |
| 2.4.1 試料近傍の温度と雰囲気酸素ポテンシャルの経時変化 | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.2 皮膜表面の酸素ポテンシャル測定用の酸素濃淡電池に生じた 起電力 | 40 |
| 2.4.3 試料上に形成した酸化皮膜の解析 | 40 |
| 2.5 考察 | 45 |
| 2.5.1 皮膜表面の酸素ポテンシャル | 45 |
| 2.5.2 皮膜表面の酸素ポテンシャルによる酸化皮膜の評価 | 47 |
| 2.6 結言 | 48 |
| 第3章 高温酸化処理により形成した鉄系酸化物の還元機構 | 51 |
| 3.1 緒言 | 51 |
| 3.2 実験方法 | 53 |
| 3.2.1 純鉄の酸化による FeO 皮膜の作製 | 53 |
| 3.2.2 FeO 皮膜を有する試料の還元 | 54 |
| 3.3 実験結果 | 56 |
| 3.3.1 酸化後の試料の解析 | 56 |
| 3.3.2 還元後の試料の解析 | 60 |
| 3.3.2.1 Ar-5% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気における還元 | 60 |
| 3.3.2.2 Ar-20% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気における還元 | 68 |
| 3.4 考察 | 76 |
| 3.4.1 FeO 表面における還元鉄の形成機構 | 76 |
| 3.4.2 還元鉄の形成に及ぼす、還元雰囲気中の H_2 濃度の影響 | 79 |

| | |
|--|------------|
| 3.5 結言 | 95 |
| 第4章 973 Kにおける Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度 | 99 |
| 4.1 緒言 | 99 |
| 4.2 実験方法 | 103 |
| 4.2.1 試料 | 103 |
| 4.2.2 実験方法 | 104 |
| 4.2.3 解析方法 | 106 |
| 4.3 実験結果 | 107 |
| 4.3.1 インゴット断面の組織と、固相の同定 | 107 |
| 4.3.2 試料の組成の分析結果 | 113 |
| 4.4 考察 | 126 |
| 4.4.1 液相と平衡していた固相の決定 | 126 |
| 4.4.2 Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度 | 127 |
| 4.5 結言 | 129 |
| 第5章 Al-Mg-Si 系合金を用いた連続溶融めっきプロセスに関する提言 | 133 |
| 5.1 緒言 | 133 |
| 5.2 皮膜表面の酸素ポテンシャルと雰囲気との緩衝性 | 134 |
| 5.3 還元工程における水素濃度の最適化のための指針 | 139 |
| 5.3.1 FeO 表面で還元鉄が形成する場合の、還元速度式の導出 | 140 |

| | |
|--|------------|
| 5.3.2 下地鉄/FeO 界面において還元鉄が形成する場合の, 還元速度式の導出 | 143 |
| 5.3.3 酸化皮膜の厚さと還元に要する時間の関係 | 147 |
| 5.4 Al-Mg-Si 系合金めっき鋼板のめっき組織 | 151 |
| 5.5 鋼板/めっき浴界面における, めっき浴中の Si 濃度 | 155 |
| 5.6 結言 | 157 |
| 第 6 章 結論 | 161 |

第 1 章

緒論

1.1 自動車用鋼板の高強度化の流れ

地球温暖化防止および大気環境改善に対する関心が世界的に高まっており、京都議定書を始めとした様々な規制の策定が活発に行われている。規制の策定が多く行われている分野の一つが自動車である。我が国では、全 CO₂ 排出量に占める自動車からの排出量の割合は 18%であり^[1]、自動車は主要な CO₂ 排出源の一つである。この自動車からの CO₂ 排出量を抑制するために、世界的に自動車の燃費規制が制定されている^[1,2]。Fig. 1.1 に、日本におけるガソリン自動車の新車平均燃費の推移と、燃費規制の歴史を示す^[1]。2000 年以降における燃費規制の策定数の増加が顕著であり、その社会的な要求に応じて自動車の燃費は大幅に向上した。しかし、経済産業省と国土交通省の合同燃費基準小委員会が公表した 2020 年度における燃費の基準値案は、「2020 年度に於いて、2009 年実績よりも 24.1%、2015 年基準値よりも 19.6%もの燃費改善」を求めるものであり^[1]、今後も自動車の燃費向上に対する要求は高まると考えられる。

この燃費向上を実現する為に、ハイブリッドカーや電気自動車・燃料電池車等の新たな自動車の開発と、車体の軽量化が進められている。経済産業省の「エコカー減税」と呼ばれる低燃費自動車の普及促進制度により、ハイブリッドカーの普及率は2009年に於いて11.6%と普及が進みつつある^[1]。しかし、電気自動車や燃料電池車は、コストやインフラの整備に多くの課題を有していることから、量産車として用いられるには時間がかかると考えられている。従来のガソリンを燃料とする量産車に対して、車体の軽量化によりエンジン負荷を低減させ、燃焼効率を向上させる取り組みが積極的に行われている^[3]。自動車の軽量化の手段として、鋼板よりも低比重材である繊維強化プラスチックやマグネシウム合金、アルミニウム合金、樹脂等による材料置換が挙げられる。しかし、これらの適用には高い材料コスト、製造工程の変更による設備投資の必要性、鉄との接合の困難さ等の問題がある。そのため、自動車の軽量化には高強度鋼板の使用が一般的となっている^[3]。

一方、1990年代から世界中で自動車の安全性能に関する法規制の制定や衝突実験結果の情報公開が行われるようになり、自動車の安全性への要求・関心が高まっている。衝突安全性の向上には、車体骨格構造の見直しや材料板厚の増加の他に、高強度鋼板の適用が挙げられる^[3]。高強度鋼板を用いることで、車体の強度を損なうことなく、鋼板の使用量の低減による軽量化が可能になる。高強度鋼板の車体への採用比率は1979年にはわずか8%程度であったが、1992年には22%、2004年には40%であり、2014年には59%になると予想されている^[4]。Fig. 1.2に、車体への高強度鋼板の引張強度別の採用比率の、2004年における実績値と2014年における予測値を示す^[4]。590 MPa級以上の適用比率が増加しており、特に780 MPa級以上の適用比率が大幅に増加すると見込まれている。

このように、自動車の燃費および衝突安全性の向上には、高強度鋼板の利用が有望視されており、今後の材料開発に対する期待は非常に高い。

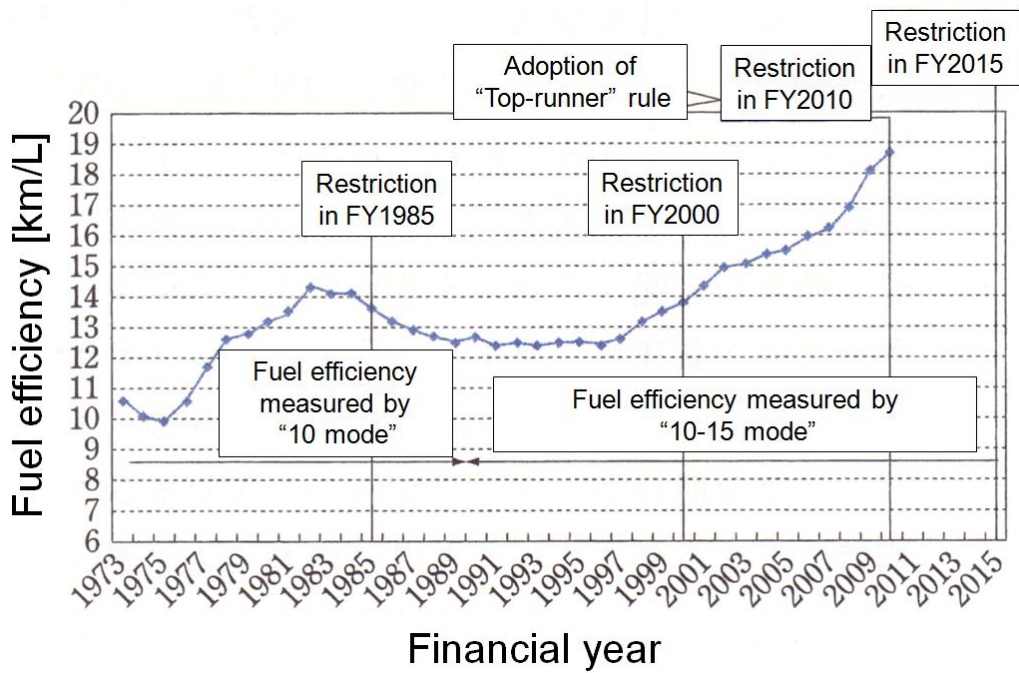


Fig. 1.1 Fuel efficiency of new automobiles produced in each year and legal provision of fuel efficiency in Japan^[1].

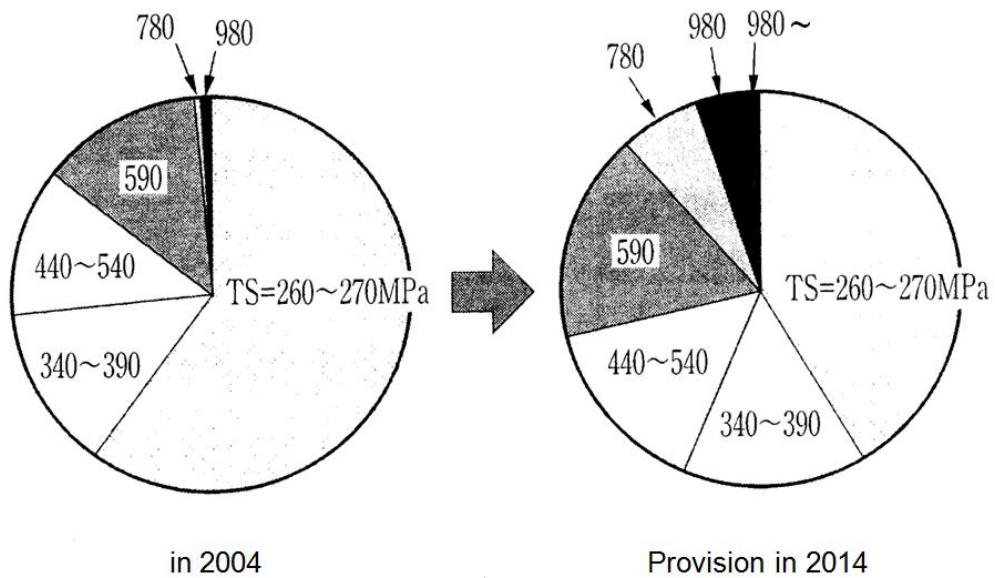
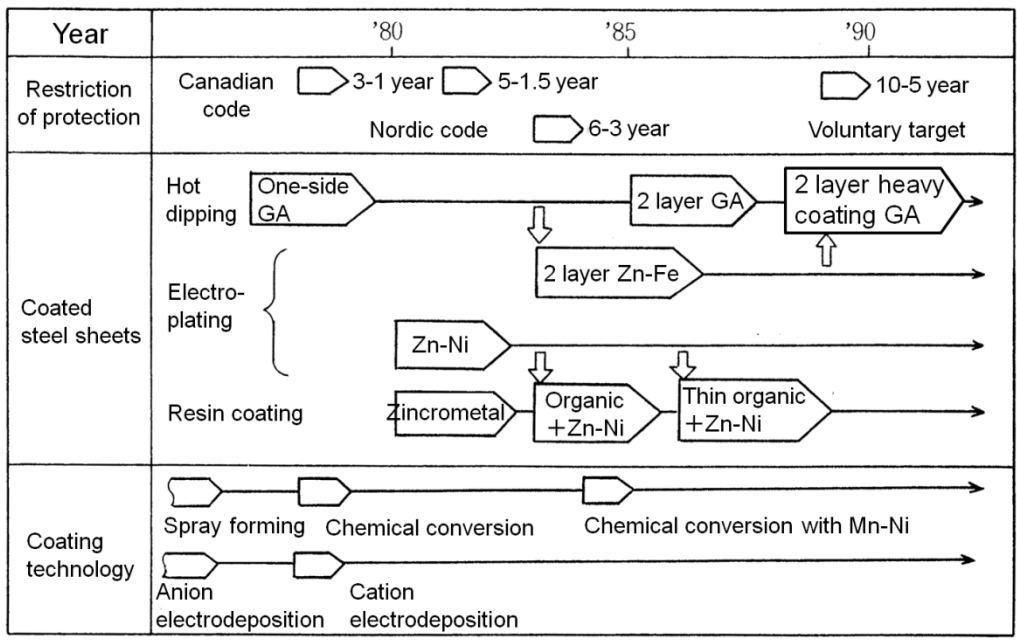


Fig. 1.2 Fraction of application of each tensile strength grade of high strength steel to automobile's body in 2004 and its forecast in 2014^[4].

1.2 自動車用鋼板の防錆技術

自動車用鋼板には高い強度だけではなく、優れた耐食性も要求されている。1970年代から、欧州や北米を中心に融雪塩散布による車体の腐食を防止する為に、自動車用鋼板には亜鉛めっきが施されるようになった。この頃から、自動車用鋼板に関する防錆目標の策定が始まり、1978年に定められたカナダコードを皮切りに、カナダコードⅡ(1981年)、ノルディックコード(1983年)、米国BIG3自主目標(1989年)が策定された。2000年頃には欧州で12年間の防錆が目標となった。自動車用鋼板に求められる防錆目標の厳格化に対応するために様々な防錆鋼板が開発されてきた。Fig. 1.3に、自動車の防錆目標と、日本における自動車用防錆鋼板の種類の変遷を示す^[5]。当初は、めっき鋼板の安定製造が容易な電気めっき鋼板が防錆鋼板の主流であった。しかし、防錆目標の厳格化に伴って、めっき付着量の増加が必要になり、めっきの厚目付けが容易な溶融めっきが有利になった。また、電気めっき鋼板の製造には、鋼板を再結晶焼鈍する工程と、電気めっきする工程とを個別に行うことによる低い生産性と、我が国の高い電力コストによる製造コストの高さが欠点であった。溶融めっき鋼板は、再結晶焼鈍とめっきを連続して行うことができる連続溶融亜鉛めっきプロセスで生産されるため、生産性が高い。現在では、連続溶融亜鉛めっきプロセスが表面処理鋼板の作製方法の主流となっている。

Fig. 1.3に示したように、様々な種類の自動車用防錆鋼板があるが、いずれも亜鉛を用いた表面処理鋼板であることがわかる。亜鉛の優れた耐食性が昨今の厳しい防錆規制を達成するために大きな役割を果たしている。



※ GA : Galvannealed steel sheets

Fig. 1.3 Development of surface treated steels and transition of targets of corrosion protection of automobile's body^[5].

1.3 亜鉛資源を取り巻く状況

防錆鋼板に欠かすことの出来ない亜鉛は、豊富に存在する元素ではない。地殻表層部の原子の存在比率を質量パーセントで表したクラーク数において、亜鉛(0.004%)はレアメタルとして知られるニッケルや銅(いずれも 0.01%)よりも少ない。また、2011年度の実績値から見積った亜鉛資源の可採年数は20年であり^[6]、亜鉛は長期的な安定供給が見込めない材料との認識が必要である。

亜鉛資源の主要産出国は数カ国に限られている。Fig. 1.4に、2011年度における亜鉛鉱石の産出国と、亜鉛地金の消費国の国別の比率を示す^[7]。亜鉛鉱石の生産量では、主要5ヶ国の合計が3分の2以上を占める。また、亜鉛鉱石の主要産出国の内、中国・アメリカ・インドは亜鉛地金の主要消費国でもある。近年、中国・インドにおける粗鋼生産量は増加の一途を辿っており、自動車用鋼板や建材の表面処理に用いられる亜鉛地金の消費量は今後も増加することが予想される。自国の資源を管理・開発する資源ナショナリズムの動きも世界的に活発になっており、将来的には亜鉛資源の争奪や亜鉛価格の高騰が起こる可能性がある。

この亜鉛資源の安定供給の懸念は、日本の産業界にとっても大きな懸念要素である。2011年における日本の亜鉛地金の供給量(国内で亜鉛鉱石から精製した地金量と、海外から輸入した地金量の和)に対する、海外からの輸入による供給量(海外から輸入した亜鉛鉱石から精製した地金量と、海外から輸入した地金量の和)は84%である^[8]。日本国内における亜鉛鉱石の産出量はゼロであり、残りは資源のリサイクルによって供給されている。このように、日本は亜鉛資源における海外依存度が非常に高い。また、日本の鉄鋼業は、汎用鋼の分野では海

外の鉄鋼会社に対する生産コストでの優位性が失われており，高張力鋼板・電磁鋼板・表面処理鋼板等の高級鋼が世界との競争性を支えている^[9]。亜鉛資源の枯渇や亜鉛価格の高騰は，高級鋼の一つである表面処理鋼板の価格競争力を低下させる要因であり，その対応策の確立は喫緊の課題である。

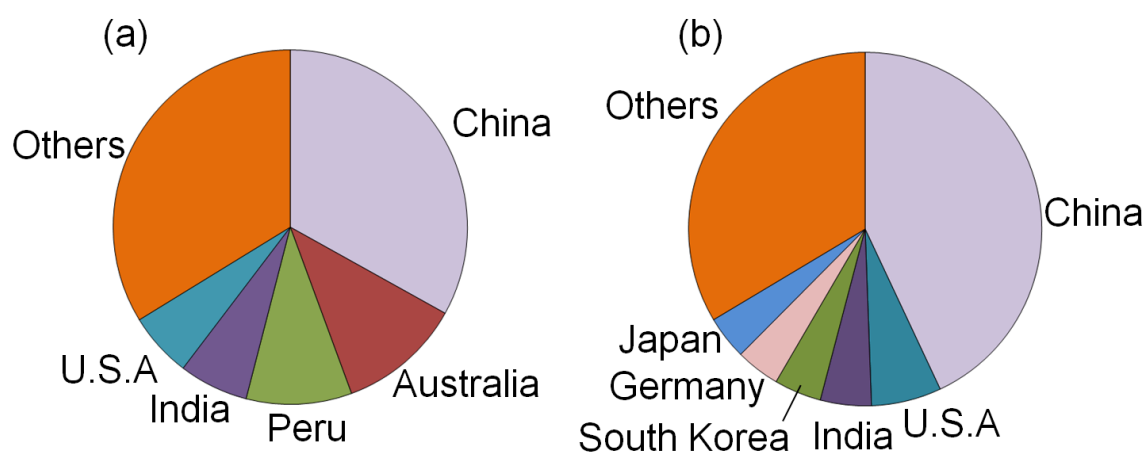


Fig. 1.4 World share of (a) production of zinc ore and (b) consumption of metal zinc in 2011^[7].

1.4 Al-Mg-Si 系合金めっき

このような亜鉛資源の安定供給の懸念に対して、水流は亜鉛に替わる溶融めっき材として Al-Mg-Si 系合金を提案した^[10]. 各元素のクラーク数は Al (7.56%), Mg (1.93%), Si (25.8%) と大きく、資源の枯渇の懸念は少ない. Al の酸化物・水酸化物は安定で耐食性に優れている. しかし、その安定性の高さ故、傷によって下地鋼板が露出した際に、鋼板を防食する犠牲防食性に乏しい. めっき層に犠牲防食性を付与するために、腐食電位の低い Mg が合金元素として添加されている. 一方、鋼板に Al めっきを施すと、鋼板とめっき浴とが反応し、鋼板上には金属間化合物層が形成する. めっきが施された自動車用鋼板は、車体の成型のためにプレスされる. 金属間化合物は金属に比べて硬く脆いため、金属間化合物層が厚く成長すると、プレス成型時の割れの起点となり、めっきの剥離の要因となる. めっき鋼板の加工性を確保するためには、金属間化合物層の成長を抑制することが効果的である^[11,12]. 鋼板に Al めっきを施す場合、めっき浴中に Si を添加することで金属間化合物層の成長を抑制できることが知られている^[12].

近年まで、鋼板の耐食を目的とした Al-Mg-Si 合金めっきに関する報告は、数少ない特許^[13,14]があるのみであったが、最近 Al-Mg-Si 系合金およびそのめっき鋼板の腐食に関する研究が行われた. その結果、Al-Mg-Si 系合金めっきは従来の亜鉛めっきに匹敵する耐食性を有していること、高強度鋼板の脆化の要因である水素侵入量を、亜鉛めっきの 1/10 に抑制できることが示された^[15]. Al-Mg-Si 系合金めっきは亜鉛めっきに替わる新たな表面処理方法として非常に有望である.

1.5 Al-Mg-Si 系合金めっきの実用化に向けて検討すべき課題

これまでの研究から Al-Mg-Si 系合金めっきは、亜鉛めっきに匹敵する耐食性を有しており、亜鉛めっきに替わる表面処理方法として有望であることが明らかになった。しかし、これらは実験室で作製した試料に対する評価に留まっている。Al-Mg-Si 系合金めっき鋼板を実用化するためには、連続溶融めっきプロセスで作製しためっき鋼板が高い耐食性を有している必要がある。

1.5.1 めっき前の焼鈍プロセスにおける酸化物の形成

連続溶融めっきプロセスで作製されためっき鋼板の耐食性に影響する因子の一つに、めっき前の焼鈍プロセスでの、鋼板表面における酸化物の形成がある。連続溶融めっきプロセスでは、めっき浴の直前に、冷延鋼板の再結晶焼鈍を行う工程がある。この工程は、冷延鋼板の圧延組織を回復させ、加工性を向上させることを目的としている。鋼板を加熱した際に鉄系酸化皮膜が形成すると、酸化物と溶融金属との濡れ性が悪いため、不めっきと呼ばれるめっきが付着していない表面欠陥の要因となる。焼鈍プロセスの雰囲気は、Fe が酸化しない条件に設定されている。しかし、高強度鋼板に添加されている Mn や Si は、金属とその酸化物との平衡酸素分圧が低いため、焼鈍時に鋼板表面でそれらの酸化物が形成し、不めっきの要因となることが知られている^[16]。自動車用鋼板を高強度化するためには、添加元素の添加量を増やすことが効果的であるため、焼鈍工程において鋼板表面で Mn や Si の酸化物の生成を抑制する技術の確立が求められている。

1.5.2 焼鈍工程における，鋼板表面での酸化物形成の抑制方法

焼鈍時の鋼板表面における酸化物の形成を抑制する方法として，酸化還元法^[16-28]，内部酸化法^[29-33]，金属プレめっき法^[34-36]，二段階焼鈍法^[37,38]が提案されている。

酸化還元法は，焼鈍プロセスの初期において鉄系酸化皮膜を積極的に形成させ，後期において鉄系酸化皮膜を還元することで，酸化物のない表面を得る方法である。この方法の課題は，酸化皮膜の形成量の制御が困難であること^[19,26]や，酸化皮膜が焼鈍炉内のロールの表面に付着し，後続の鋼板に押し付けられることで表面欠陥(ピックアップ欠陥)を発生すること^[18,28,32]である。

内部酸化法は，焼鈍雰囲気中の酸素分圧を，鉄系酸化皮膜が形成せず，かつ比較的高い値に制御することで，Mn や Si を鋼板内で内部酸化させ，鋼板表面に濃化することを抑制する方法である。鉄系酸化皮膜を形成させないため，ピックアップ欠陥が起こらないという利点があり，最近の連続溶融めっきプロセスの焼鈍方法の主流となっている^[29,30]。しかし，添加元素の濃度に応じた酸化物が鋼板表面に形成するため，不めっきを防ぐための根本的な改善策とは言えない。

金属プレめっき法は，めっき前の鋼板に予め Fe 等の金属をめっきする手法である。また，二段階焼鈍法では，一度焼鈍して Si や Mn を鋼板表面で内部酸化させ，内部酸化層直下に欠乏層を作り出す。その後，表面の内部酸化層を酸などにより化学的に除去し，鋼板表面に Si や Mn の欠乏層を得ることで，再度焼鈍した際の Si や Mn の選択酸化を抑制することができる。これらの方法はそれ

ぞれ、プレめっきプロセス、予備焼鈍・酸洗プロセスを必要とし、生産コストの上昇および生産効率の低下が避けられない。

金属プレめっき法や二段階焼鈍法は、易酸化性元素を多く含む鋼板に対して、暫定的な解決方法として採用されている。しかし、生産コストの抑制の為此にはこのような追加処理を必要としないプロセスの構築が求められる。内部酸化法は上述したように、添加元素の量に応じた酸化物の形成が本質的に避けられない。高強度鋼板の更なる高強度化のニーズに対応するために、新たな元素の添加や、添加元素濃度の見直しが今後も行われると考えられる。連続溶融 Al-Mg-Si 系合金めっきプロセスを構築する際には、特定の鋼種に限ること無く、鋼板表面における酸化物の形成が抑制できるプロセスが理想的である。そこで、本研究では、鋼板表面における Mn や Si の酸化物の形成を抑制する手法として酸化還元法に着目し、その技術的課題に対する解決策を提示することを目的とする。

1.5.3 酸化還元法における技術的課題

酸化還元法は、1931年に Sendzimir 社が発明、1936年に Armco 社が工業化に成功し、日本では1953年に導入された手法である。古くから用いられている方法であるため、本手法に関する多くの文献・特許が報告されており、近年でも新たな特許が報告されているなど、現在でも本手法を採用している鉄鋼会社は多い。この手法は、当初は鋼板表面の圧延油の燃焼除去が目的であったが、現在では酸化時に生じる鉄系酸化皮膜により易酸化元素の鋼板表面における形成を抑制する目的を併せ持っている。Sendzimir 法では鋼板を大気中で加熱するため、鉄系酸化皮膜の成長を抑えるために、鋼板の加熱温度は 450 °C程度が上限となっていた。これを改善するために、気体燃料を空燃比 1 以下で燃焼させる無酸化炉が導入され、鉄系酸化皮膜の成長を抑制することで板温を 800°C程度まで昇温することが可能になった^[39]。無酸化炉で形成した鉄系酸化皮膜は、H₂を 5~30 vol%含む N₂ 雰囲気中において還元される^[18,20,22,27]。

酸化工程では、鉄系酸化皮膜の形成量を制御する技術の確立が求められている^[19,24,26]。これは、酸化皮膜が薄いと酸化鉄が完全に還元された後に Mn や Si の表面濃化が起こるためであり、酸化皮膜が厚いと還元工程で完全に還元しきれないためである。還元工程では、鉄系酸化皮膜の還元速度の向上が不可欠である。Si 濃度や Mn 濃度が高い鋼板に対して酸化還元法を適用する場合、鉄系酸化皮膜を厚くする必要がある。しかし、還元工程で鉄系酸化皮膜の還元が不十分になるという課題がある^[40]。酸化還元法を高強度鋼板に適用する為には、鉄系酸化皮膜の還元機構を理解し、鉄系酸化皮膜を完全に還元できる条件の確立が必要である。

1.5.4 めっき浴中における Fe の溶出

めっき鋼板の耐食性に影響する他の因子として、めっき時における鋼板からめっき浴中への Fe の溶出がある。焼鈍工程を経た鋼板はめっき浴に浸漬される。鋼板をめっき浴に浸漬した際に、鋼板からめっき浴への Fe の溶出が起こる。連続溶融めっきプロセスでは、鋼板が連続的にめっき浴へ浸漬されるため、めっき浴は Fe が飽和している状態にあると考えられる。実操業で作製されためっき鋼板の凝固組織を知るためには、Al-Mg-Si 合金浴中の Fe の溶解度を明らかにする必要がある。また、Fe が飽和しためっき浴と平衡する固相は、めっき後の冷却過程における初晶となる。めっき層の組織を知るためには、Fe が飽和した Al-Mg-Si 合金浴と平衡する固相とその組成を明らかにすることが重要である。

1.6 本研究の目的と構成

これまでの研究から、Al-Mg-Si 系合金めっきは、亜鉛めっきに匹敵する耐食性を有しており、資源の枯渇および価格高騰の懸念のある亜鉛を用いためっきに替わる表面処理方法として有望である。Al-Mg-Si 系合金めっき鋼板を実用化するためには、連続溶融めっきプロセスの操業条件を確立する必要がある。そこで、本研究では Al-Mg-Si 系合金を用いた連続溶融めっきプロセスの構築に向けた提言を行うことを目的とする。本論文の構成を以下に示す。また、Fig. 1.5 に各章の関係を示す。

第 1 章「緒論」では、本研究の背景を述べると共に、亜鉛に替わるめっき材料として提案されている Al-Mg-Si 系合金が高い耐食性を有していることを紹介する。Al-Mg-Si 系合金めっき鋼板の実用化に向けて、連続溶融めっきプロセスの解決すべき課題をまとめ、本研究の目的を述べる。

第 2 章「高温酸化処理過程における高温酸化皮膜表面の酸素ポテンシャル」では、高温酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定するために、CaO 安定化 ZrO₂ を用いた酸素濃淡電池を開発する。1123 K、CO₂-1%O₂ 雰囲気において Fe-1.5 mass%Mn 鋼上に形成する鉄系酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定する。高温酸化皮膜表面に形成している酸化物と、皮膜表面の酸素ポテンシャルの関係を明らかにする。

第 3 章「高温酸化処理により形成した鉄系酸化物の還元機構」では、還元工程の条件で鉄系酸化皮膜を還元した際の、還元鉄の形成機構を明らかにするために、純鉄の高温酸化により形成させた FeO 皮膜を、1123 K、5%H₂ および 20%H₂

雰囲気中で還元し，還元により形成する還元鉄の形成機構を明らかにする．また，還元鉄の形成機構に及ぼす水素濃度の影響を明らかにする．

第4章「973 Kにおける Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度」では，実操業におけるめっき浴の組成を明らかにするために，973 K における Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度を，共存する元素の濃度の関数として表す．また，Fe が飽和した Al-Mg-Si 系合金浴と平衡する固相とその組成を明らかにする．

第5章「Al-Mg-Si 系合金を用いた溶融めっきプロセスに関する提言」では，第2章から第4章で得られた結果をふまえ，Al-Mg-Si 系合金を用いた連続溶融めっきプロセスの構築に向け，酸化工程，還元工程，およびめっき浴中の初期反応を制御するための提言を行う．

第6章「結論」では，各章で示した研究結果を総括する．

Al-Mg-Si系合金の連続溶融めっきにおける
鋼板の酸化・還元前処理と初期めっき反応に関する研究

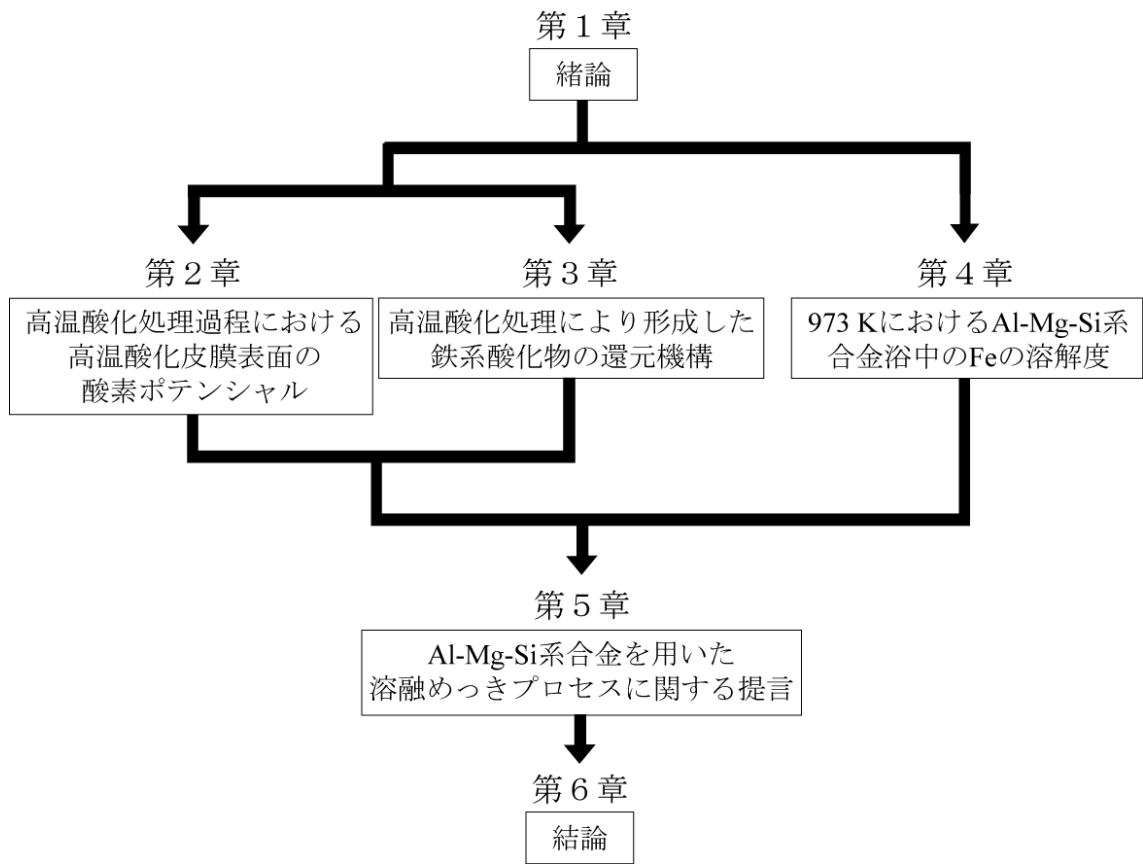


Fig. 1.5 Configuration of the thesis

第 1 章の参考文献

- [1]玉野昭夫, 自動車技術, **65**(11), pp20-25 (2011).
- [2]湊 清之, 自動車技術, **56**(9), pp10-15 (2002).
- [3]江河隆幸, 塑性と加工, **46**(534), pp556-559 (2005).
- [4]杉山隆司, 塑性と加工, **46**(534), pp552-555 (2005).
- [5]金丸辰也, 第 138・139 回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編), pp167-210 (1991).
- [6]Amy C. Tolcin, *Mineral Commodity Summaries 2012*, U.S. Geological Survey, p189 (2012).
- [7]JOGMEC, 金属資源レポート, **41**(6), pp151-153 (2012).
- [8]金属鉱山会, 鉱山, **65**(2), p 概 22 (2012).
- [9]経済産業省 鉄鋼業の競争力強化と将来展望研究会 中間報告 (2001).
- [10]水流 徹, 金属, **78**(1), pp14-19 (2008).
- [11]K. G. Coburn, *Metallurgia*, **60**(357), pp17-20 (1959).
- [12]S. G. Denner, R. D. Jones and R. J. Thomas, *Iron and Steel International*, **48**(3), 241-252 (1975).
- [13]特許番号:4199404.

[14]特許番号:4267184.

[15]元素戦略/希少金属代替材料開発 第4回合同シンポジウム要旨集,
<http://e-codia.jp/element/poster2010.pdf#page=1>

[16]広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎, 鉄と鋼, **68**(16), pp665-672 (1982).

[17]小松 厚志, 安藤 敦司, 橘高 敏晴, 日新製鋼技報, **77**, pp1-8 (1998).

[18]特許番号:2970445

[19]特許番号:3255765

[20]特許番号:3981068

[21]特許番号:4701852

[22]特許番号:4718381

[23]特許番号:4810980

[24]特許公開番号：平 6-88251

[25]特許公開番号：平 8-60322

[26]特許公開番号：2001-335909

[27]特許公開番号：2007-31806

[28]特許公開番号：2011-6743

[29]特許番号：4464720

[30]特許番号：4718782

[31]特許公開番号：2001-288550

[32]特許公開番号：2009-68041

[33]特許公開番号：2011-26674

[34]特許番号：2705390

[35]特許番号：4886118

[36]特許公開番号：平 5-156416

[37]特許番号：3020846

[38]特許番号：3997931

[39]大和康二，第 138・139 回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編), pp1-38 (1991).

[40]特許番号：4770428

第 2 章

高温酸化処理過程における高温酸化皮膜表面の酸素ポテンシャル

2.1 緒言

第 1 章では、めっき前処理における酸化工程において、鋼板上に形成させる酸化皮膜の厚さの制御が重要であると述べた。鋼板を酸化させると、843 K(570 °C)以下の温度では Fe_3O_4 と Fe_2O_3 が、それ以上の温度では FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 が形成しうる^[1]。皮膜表面に形成している酸化物の種類は、酸化速度に影響する。酸化皮膜の厚さを制御するためには、酸化皮膜表面に形成する酸化物を制御することが重要である。皮膜表面に形成する酸化物の種類は、皮膜表面の酸素ポテンシャルで決まる。Fig. 2.1 に、金属の高温酸化時における酸素の化学ポテンシャル(以下、酸素ポテンシャルと呼ぶ)の分布を模式的に示す。高温酸化では、雰囲気中に含まれる O_2 , H_2O , CO_2 等が酸化剤となる。簡単のために、酸素が酸化剤の場合を考えると、金属の酸化は以下に示す素過程を経て進行する^[2]。まず、雰囲気中の酸素分子($\text{O}_2(\text{g})$)は、酸化皮膜の表面へ拡散し、吸着する($\text{O}_2(\text{ad})$)。吸着した酸素分子は酸素原子($2\text{O}(\text{ad})$)に解離し、電子を受け取ることで酸化物イオンになる。この酸化物イオンが金属イオンと反応し、酸化物を形成する。各反応には駆動力となる酸素ポテンシャル差を要するため、雰囲気

素ポテンシャル($\mu_{\text{O}_2}^{\text{atm}}$), 皮膜表面に吸着した酸素分子の酸素ポテンシャル($\mu_{\text{O}_2}^{\text{ad,sur}}$), 解離した酸素原子の酸素ポテンシャル($2\mu_{\text{O}}^{\text{ad,sur}}$)の順に低下する.

酸化皮膜の成長速度の律速段階は, 酸素分子の吸着までを含めた気体状拡散, 酸素分子の解離反応, または酸化皮膜中のイオンの拡散のいずれかである. 酸化時間が短い場合, 皮膜の厚さが薄いため酸化皮膜中のイオンの拡散は速く, 皮膜の成長は酸素分子の気体状拡散または解離反応に律速される. 律速段階となる過程には大きな駆動力を要するため, 皮膜表面の酸素ポテンシャルである $2\mu_{\text{O}}^{\text{ad,sur}}$ は, 雰囲気酸素ポテンシャルに比べて低下する(Fig. 2.1(a)). 皮膜が厚くなると, 皮膜の成長は皮膜中のイオンの拡散に律速され, 皮膜表面の酸素ポテンシャルは雰囲気酸素ポテンシャルとほぼ等しくなる(Fig. 2.1(b)).

連続溶融めっきプロセスの酸化工程における酸化時間は数分程度であるため, 酸化皮膜は薄く, 皮膜表面の酸素ポテンシャルは雰囲気酸素ポテンシャルに比べて低下していると考えられる. そのため, 皮膜表面に形成する酸化物は, 雰囲気酸素ポテンシャルでは決定できない. これが, 酸化工程における酸化皮膜の形成量の制御が困難である要因と考えられる. 皮膜表面に形成する酸化物を制御するためには, 皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定し, 制御することが重要である.

Akiba ら^[3]は, CaO 安定化 ZrO₂(CSZ)を固体電解質とした酸素濃淡電池を作製し, 金属の高温酸化時における皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定した. Fig. 2.2 に, Akiba らの開発した酸素濃淡電池の模式図を示す. その電池式は



と表される。しかし、この手法では CSZ の先端が常に試料に接触しているため、酸化皮膜の形成に影響を与える可能性がある。皮膜表面の酸素ポテンシャルを用いて皮膜表面に形成している酸化物を評価するためには、CSZ 管の接触が試料の酸化に極力影響しないようにする必要がある。

本研究では、新たに皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定法を開発し、鋼板上に形成する鉄系酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定する。そして、酸化皮膜表面に形成した酸化物と、皮膜表面の酸素ポテンシャルの関係を明らかにする。

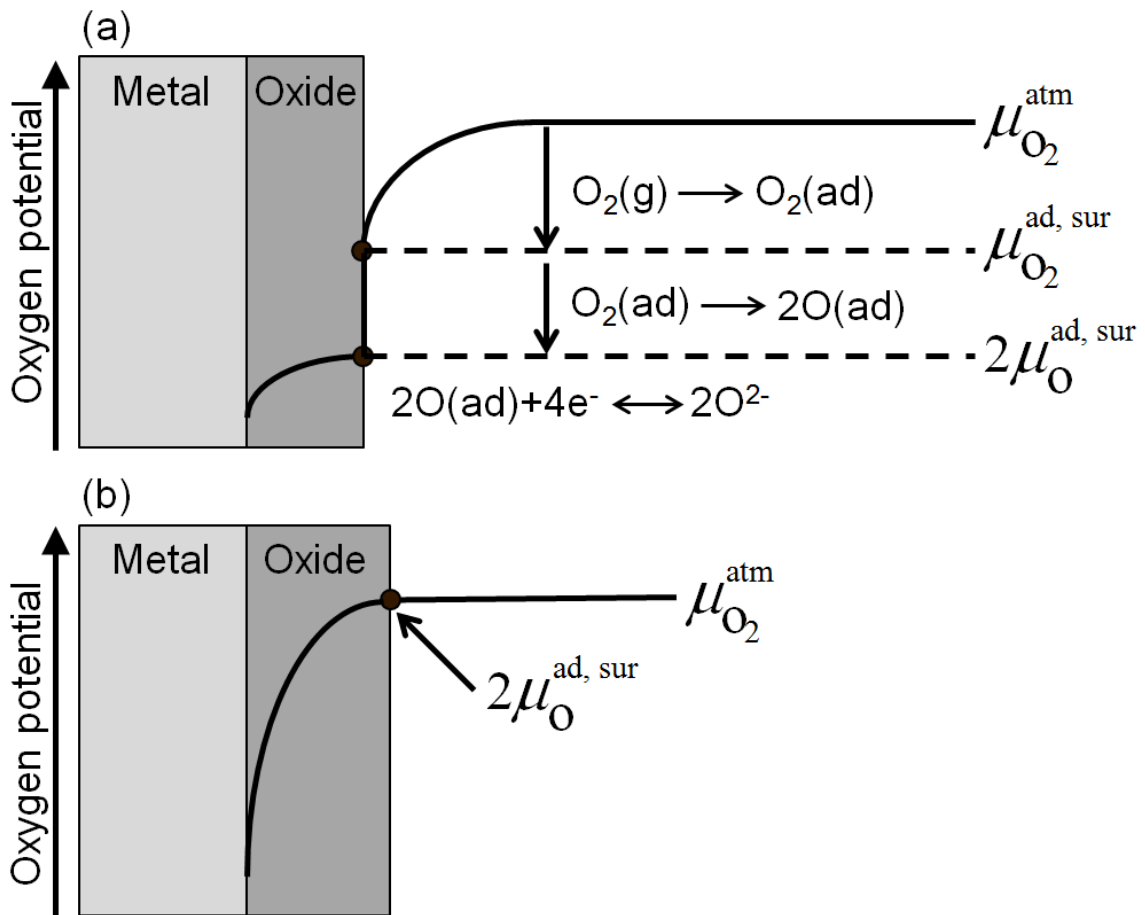


Fig. 2.1 Schematic illustration of chemical potential of oxygen inside and outside of oxide scale whose growth rate is rate-determined by (a) gaseous diffusion or dissociation reaction and (b) ionic diffusion of constituent ion in oxide scale.

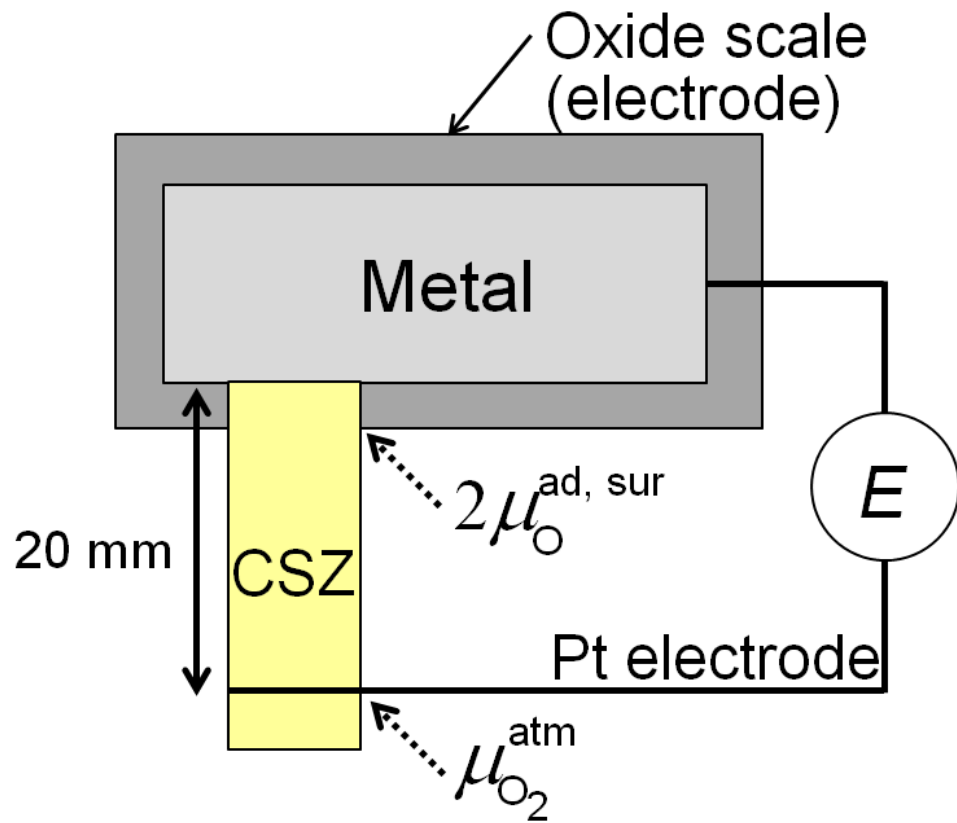
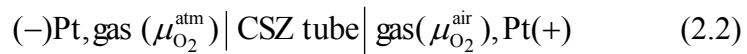


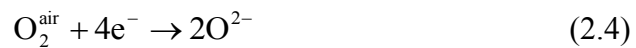
Fig. 2.2 Schematic illustration of oxygen concentration cell developed by Akiba *et al.*^[3]

2.2 測定原理

Fig. 2.3 に、本研究で開発した酸素濃淡電池の模式図を示す。装置は二つの酸素濃淡電池から構成されており、それぞれ雰囲気および皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定するための電池である。一端閉管の CSZ 管から成る酸素濃淡電池により、雰囲気の酸素ポテンシャルを測定した。白金電極を CSZ 管の先端の両面に白金ペーストを用いて焼き付けた。参照極の雰囲気は大気であり、この酸素ポテンシャルは大気の酸素ポテンシャル($\mu_{\text{O}_2}^{\text{air}}$)で決まる。雰囲気の酸素ポテンシャル($\mu_{\text{O}_2}^{\text{atm}}$)を測定する酸素濃淡電池の電池式は、(2.2)式で表される。



この電池のアノード反応およびカソード反応はそれぞれ、(2.3)式および(2.4)式で表される。

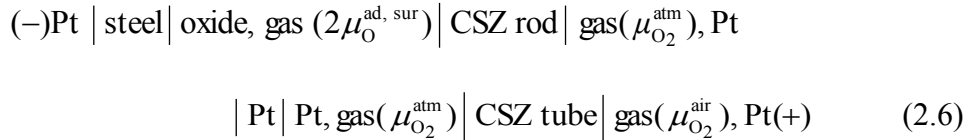


電池の起電力(E_1)はネルンストの式より(2.5)式で表される。

$$E_1 = \frac{\mu_{\text{O}_2}^{\text{air}} - \mu_{\text{O}_2}^{\text{atm}}}{4F} \quad (2.5)$$

ここで F はファラデー定数である。

皮膜表面の酸素ポテンシャル($2\mu_{\text{O}}^{\text{ad,sur}}$)を測定する酸素濃淡電池は、CSZ 細管および CSZ 管から構成される。CSZ 細管と CSZ 管の間には、接触抵抗を低減させるために白金ペーストを焼き付けた。白金線を試料にスポット溶接し、電極とした。参照極は CSZ 管の大気側の電極である。試料は炉の上部から吊り下げてあり、上下に動かすことが出来る。CSZ 細管の接触が試料の酸化に極力影響を与えないようにするために、皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定する時のみ、試料を CSZ 細管の先端に接触させた。高温酸化により形成した酸化皮膜が電子導電体の場合、酸化皮膜自体が酸素濃淡電池の電極の一部となる。この酸素濃淡電池の電池式は、



と表される。この電池のアノード反応およびカソード反応はそれぞれ、



と表される. この電池の起電力はネルンストの式より(2.9)式で表される.

$$E_2 = \frac{\mu_{\text{O}_2}^{\text{air}} - 2\mu_{\text{O}}^{\text{ad,sur}}}{4F} \quad (2.9)$$

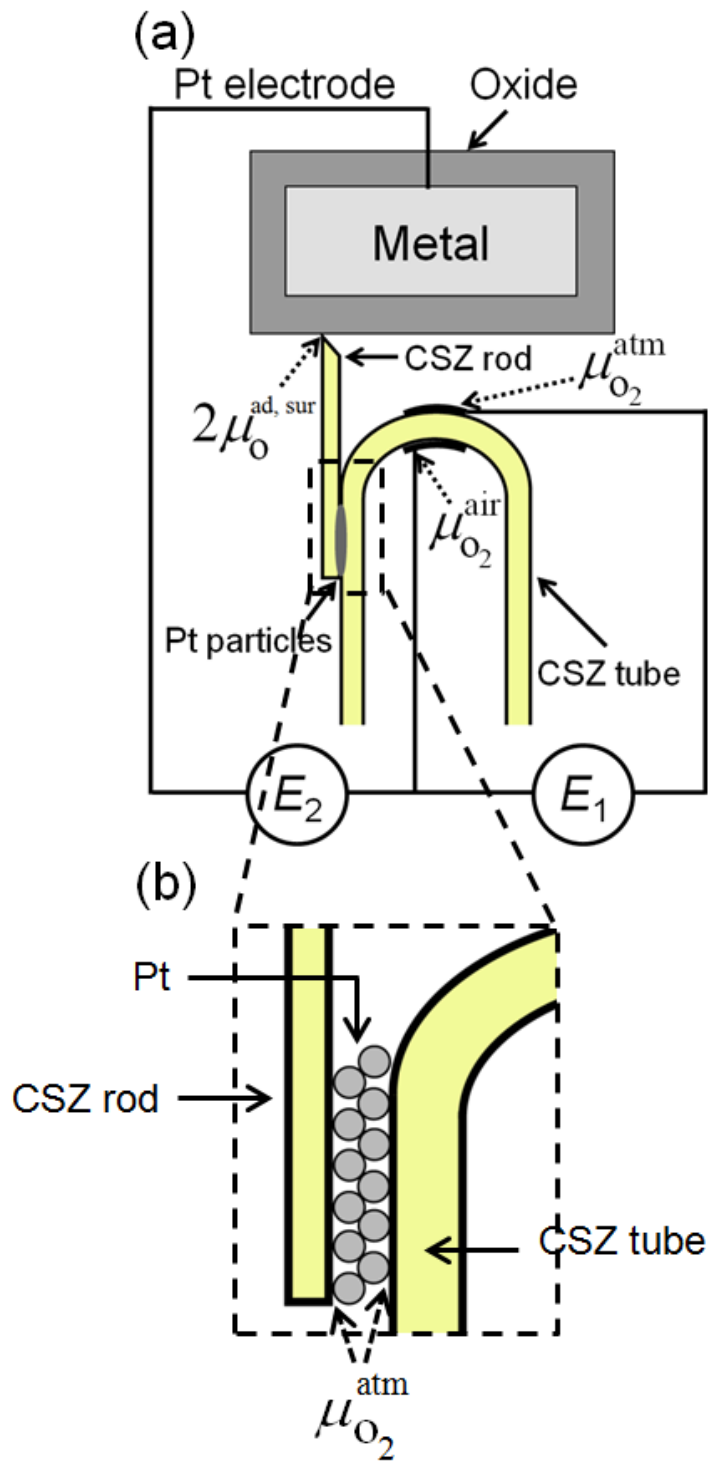


Fig. 2.3 Schematic illustration of oxygen concentration cell developed in this study.

(a) whole of cell (b) a part of connection of CSZ rod and CSZ tube.

2.3 実験方法

試料にはFe-1.5 mass%Mn鋼(厚さ 1 mm)を用いた. Table 2.1にFe-1.5 mass%Mn鋼の組成を示す. この試料を $16 \times 16 \text{ mm}^2$ の形状に切り出し, 表面を#320-#2000の耐水研磨紙で研磨した後に, $2 \text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨をした. この試料をエタノール中で超音波洗浄し, 白金線を溶接して試料とした.

Fig. 2.4(a)に, 酸素濃淡電池の外観写真を示す. CSZ 細管の直径は 1 mm である. CSZ 細管の先端を酸化皮膜に接触させた際に, 測定箇所への酸化ガスの供給を極力妨げないようにするために, CSZ 細管の先端を鋭利に削った. Fig. 2.4(b)に, CSZ 細管の先端の光学顕微鏡写真を示す. CSZ 先端の面積は, $1 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ である. R 型熱電対により, 酸化実験中の温度変化を連続的に測定した.

Fig. 2.5 に実験装置の模式図を示す. 装置はガス流量調節器, CSZ 製酸素ポンプ, 実験炉から構成される. CO_2 ガスを, 石鹼膜流量計で校正した流量計を用いて, $2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ で装置内に流した. 酸素分圧は, 酸素ポンプを用いて 10^3 Pa に制御した. 電気炉の均熱帯($1123 \pm 1 \text{ K}$, 幅 25 mm)内に酸素濃淡電池を設置した. 試料は装置上部から白金線およびステンレスチェーンで吊るされている. 試料に溶接した白金線は装置上部から装置外まで伸びており, この電極と CSZ 管の大気側の面に焼き付けた参照極との間の起電力を測定した. 起電力の測定間隔は 0.05 s である.

Fig. 2.6 に実験手順の模式図を示す. 酸化実験の前に, 試料を電気炉の上部に水平に吊るした(Fig. 2.6(a)). 実験装置内部の雰囲気, CO_2 -1% O_2 ガスで十分置換した後, ステンレスチェーンを伸ばしていくことで, 試料を電気炉の均熱帯に導入した(Fig. 2.6(b)). 試料が CSZ 細管の先端から 5 mm 上部に到達した時刻

を、酸化時間の原点とした。酸化時間は最長で 3840 s である。皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定する際は、試料を CSZ 細管の先端に接触させた(Fig. 2.6(c))。一度の測定における接触時間は 3 s である。その後、試料の位置を CSZ 細管の先端から 5 mm 上部に戻した。皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定は、酸化時間が 300 s までは 30 s 毎に、その後は 60 s 毎に所定の酸化時間が経過するまで行った。酸化実験が終了後、試料を装置上部に引き上げ、雰囲気ガス中で空冷した。

酸化実験後の試料の相同定を、X 線回折(XRD, Shimadzu LabX XRD-6100)により行った。試料の断面の組織観察を、波長分散型電子線マイクロアナライザ(EPMA, Shimadzu EPMA-8705)により行った。

Table 2.1 Chemical composition of Fe-1.5 mass%Mn steel

| Chemical composition /mass% | | | |
|-----------------------------|------|------|--------|
| Fe | Mn | Si | C |
| Bal. | 1.53 | 0.02 | 0.0006 |

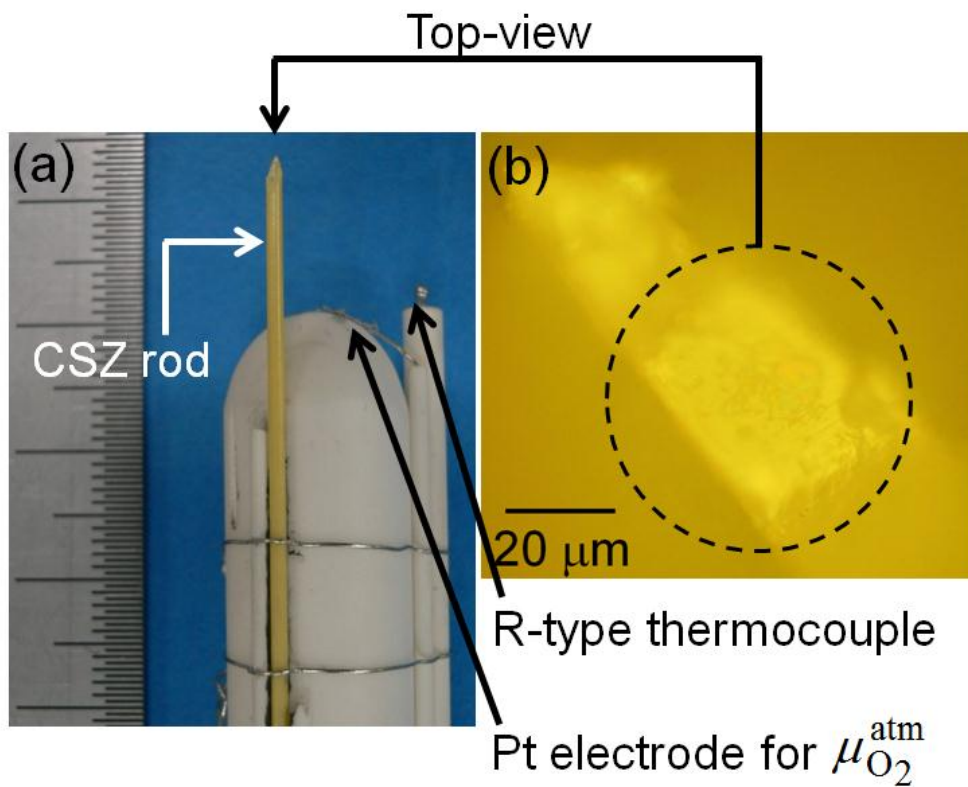


Fig. 2.4 Oxygen concentration cell.

(a) appearance (b) top-view of tip of a CSZ rod.

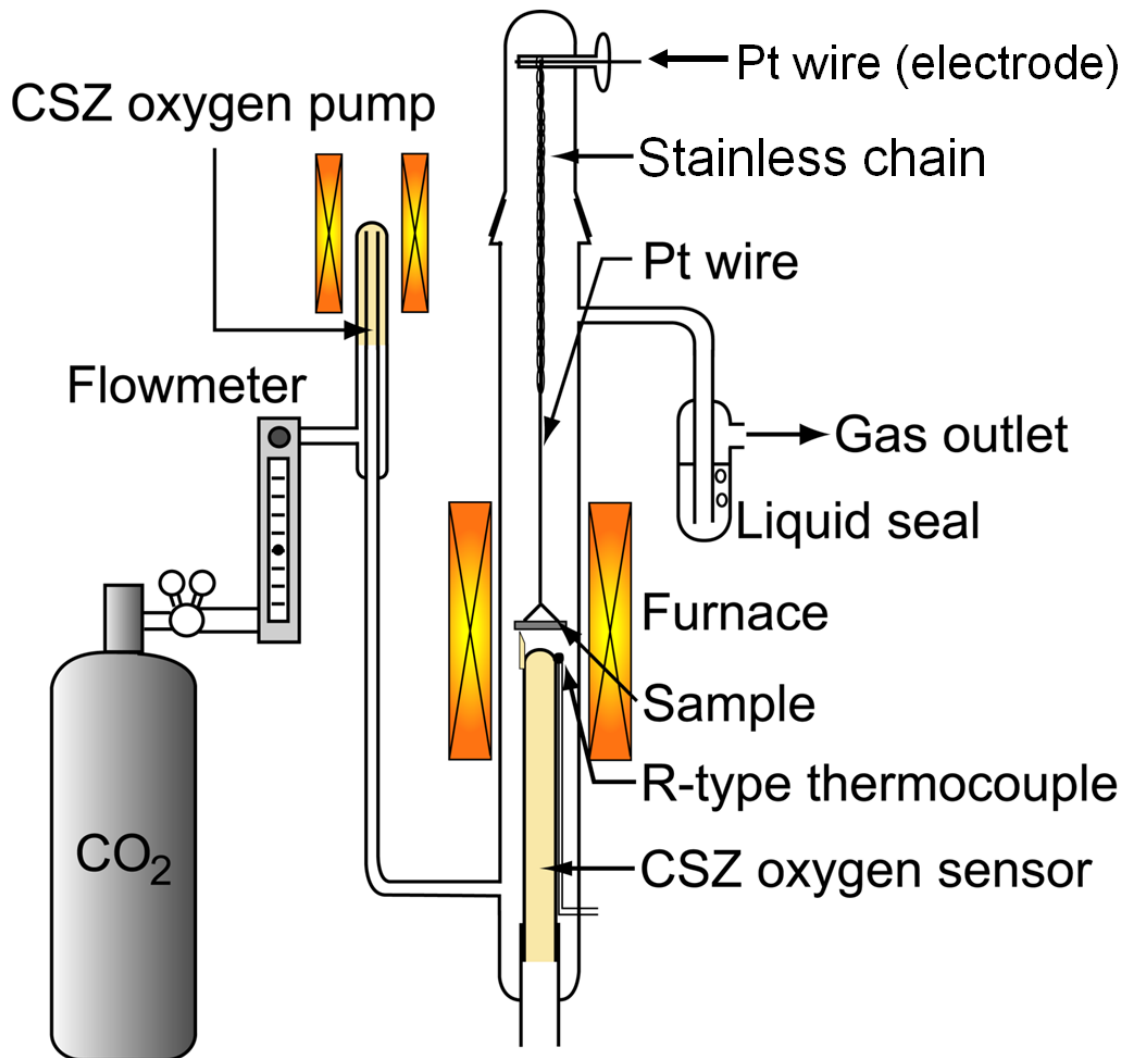


Fig. 2.5 Schematic illustration of experimental apparatus.

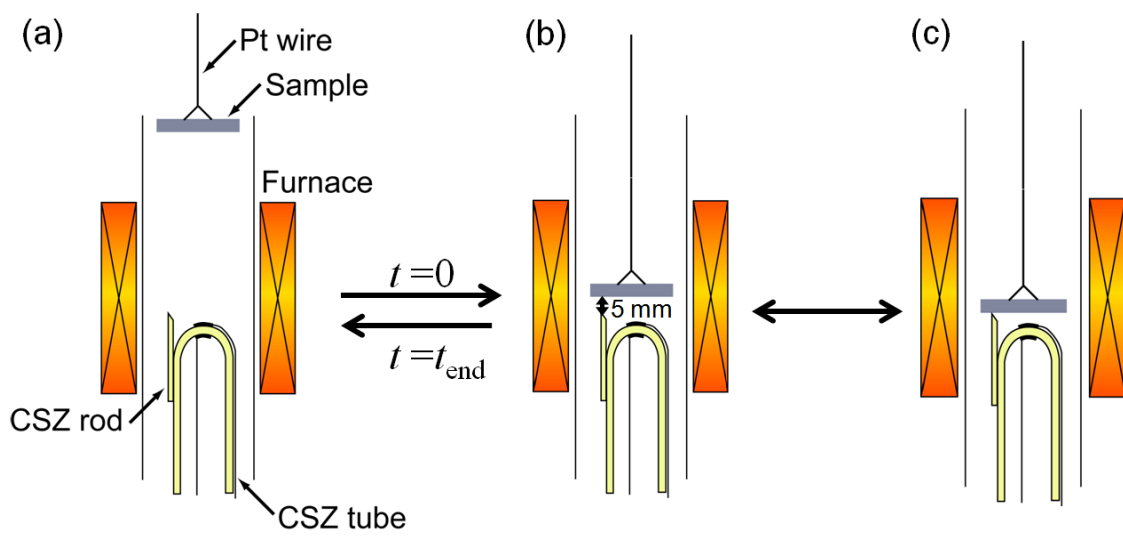


Fig. 2.6 Schematic representation of procedure of measurement of chemical potential of oxygen at surface of oxide scale.

(a) before oxidation test and after oxidation test, (b) during oxidation test and (c) during measurement of chemical potential of oxygen at the surface of oxide scale.

2.4 実験結果

2.4.1 試料近傍の温度と雰囲気酸素ポテンシャルの経時変化

Fig. 2.7 に、3840 s の酸化実験における、温度および雰囲気酸素ポテンシャルの経時変化を示す。試料が均熱帯に到達すると、温度は 30 K 低下した。約 500 s 経過後に 1123 K に戻り、その後は 1123 ± 2 K であった。酸化実験の開始前は、雰囲気酸素ポテンシャルは、1123 K、 10^3 Pa の酸素分圧における酸素ポテンシャルの計算値である -294 kJmol^{-1} で安定していた。試料が均熱帯に到達すると、雰囲気酸素ポテンシャルは -320 kJmol^{-1} に低下し、酸化の進行に伴って -300 kJmol^{-1} に上昇した。酸化の初期段階では、皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定した際に、雰囲気酸素ポテンシャルが -500 kJmol^{-1} 以下に低下した。Fig. 2.8 に、皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定時における、試料近傍の酸化ガスの流れの模式図を示す。試料がガスの流れに対して垂直になっているため、装置の下部から導入された酸化ガスは、CSZ 管の外周部および試料の外周部を通過して、装置の上部へ流れていく。雰囲気酸素ポテンシャルを測定する電極は CSZ 管の先端の中央にある。皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定している時、雰囲気酸素ポテンシャルを測定する電極と試料との距離は 15 mm になる。この電極への酸化ガスの供給が妨げられ、雰囲気酸素ポテンシャルが低下したと考えられる。この酸素ポテンシャルが低下している部分を除くと、雰囲気酸素ポテンシャルは常に Fe_2O_3 の安定領域内にあった。酸化実験後、雰囲気酸素ポテンシャルは -294 kJmol^{-1} に戻った。

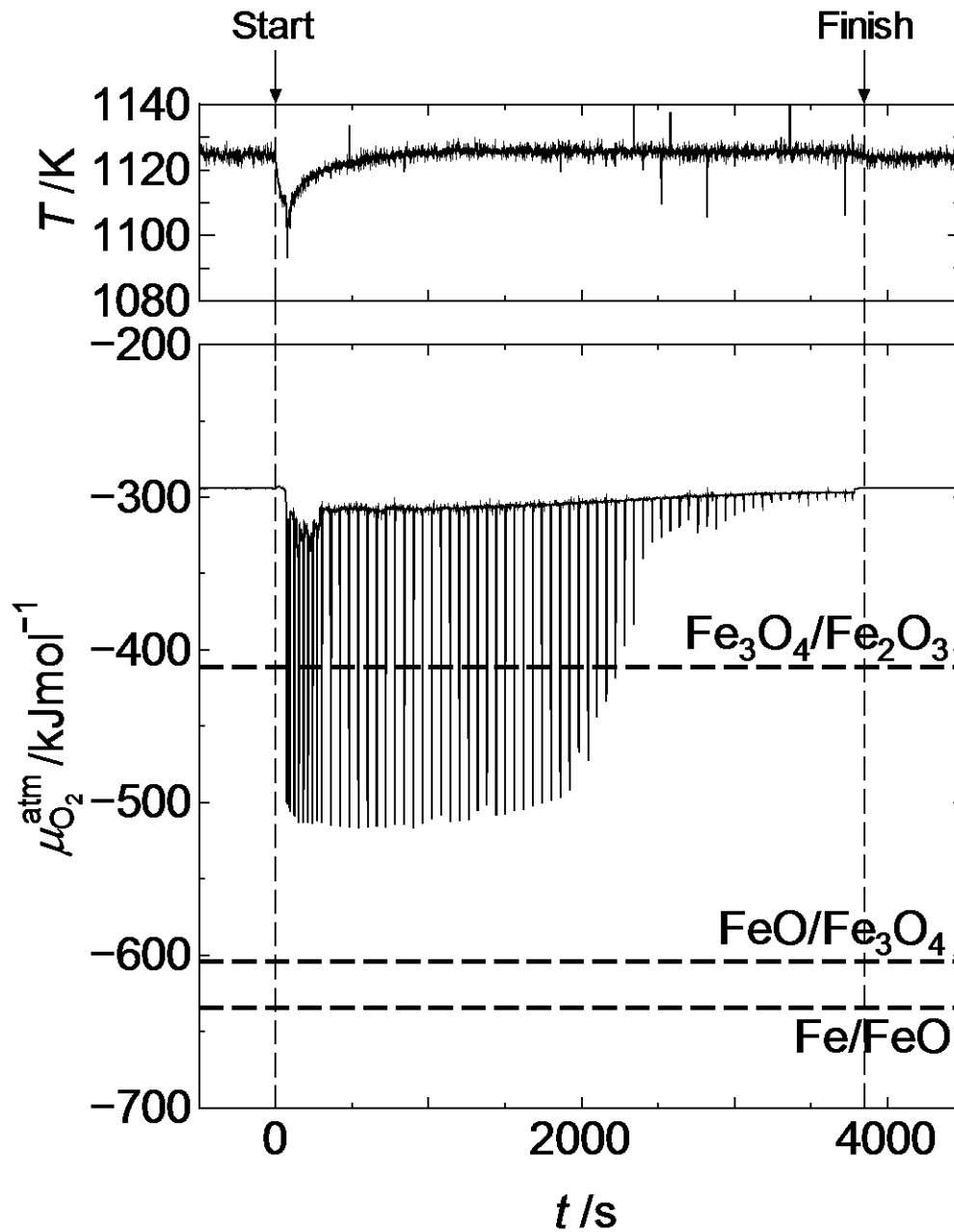


Fig. 2.7 Temperature and chemical potential of oxygen in atmosphere during oxidation test for 3840 s.

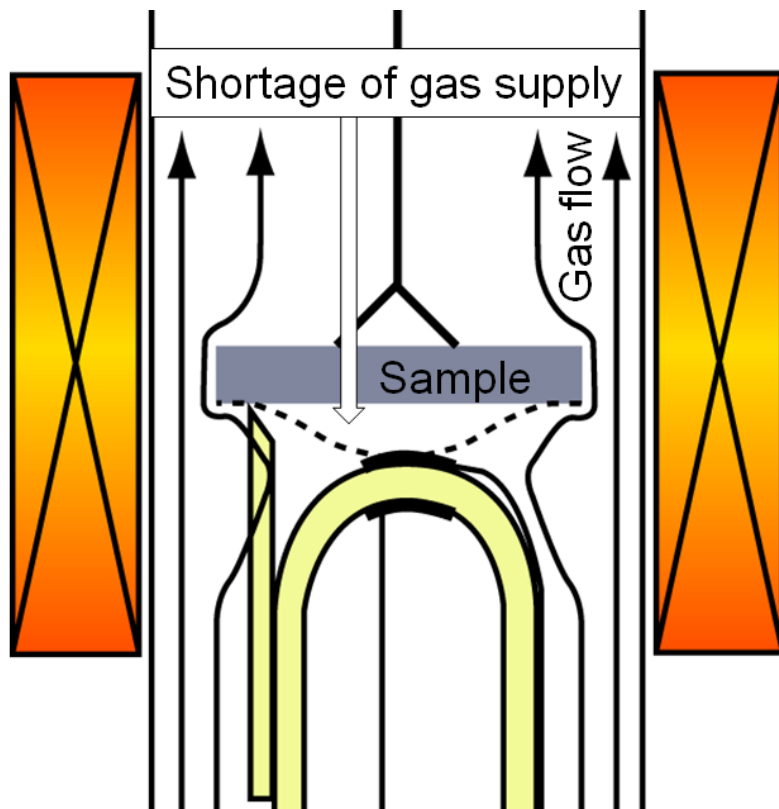


Fig. 2.8 Schematic illustration of gas flow during a measurement of chemical potential of oxygen at surface of oxide scale.

2.4.2 皮膜表面の酸素ポテンシャル測定用の酸素濃淡電池に生じた起電力

Fig. 2.9 に、3840 s の酸化実験において、皮膜表面の酸素ポテンシャル測定用の酸素濃淡電池に生じた起電力(E_2)の経時変化を示す。Fig. 2.9 中に灰色で網掛けしている部分が、試料と CSZ 細管の先端が接触した期間を表す。酸化の初期段階(Fig. 2.9(a))で発生した起電力は約 600 mV であり、酸化の進行に伴って低下した。これは、酸素ポテンシャルが上昇したことを表す。Fig. 2.9(a)および(b)では、一回の接触中に起電力が数十 mV 上昇した。

2.4.3 試料上に形成した酸化皮膜の解析

Fig. 2.10 に試料の XRD 結果を示す。120 s 酸化した試料では、 α -Fe, FeO, Fe₃O₄ および Fe₂O₃ のピークが認められた。480 s から 1920 s 酸化した試料では、FeO, Fe₃O₄ および Fe₂O₃ のピークが認められた。3840 s 酸化した試料では、Fe₃O₄ と Fe₂O₃ のピークが認められた。

Fig. 2.11 に試料断面の反射電子像を示す。3840 s 酸化した試料では、皮膜と下地鋼板の間に樹脂が入り込んでいた。反射電子像のコントラストの違いから、複数の酸化物層の形成が認められた。この反射電子像から酸化皮膜全体の厚さを測定した。Fig. 2.12 に酸化皮膜の厚さの経時変化を示す。酸化時間が 960 s までの試料では、皮膜の成長は直線則に従っていた。1920 s および 3840 s 酸化した試料の皮膜の厚さは、短時間側の直線を外挿した値よりも小さかった。

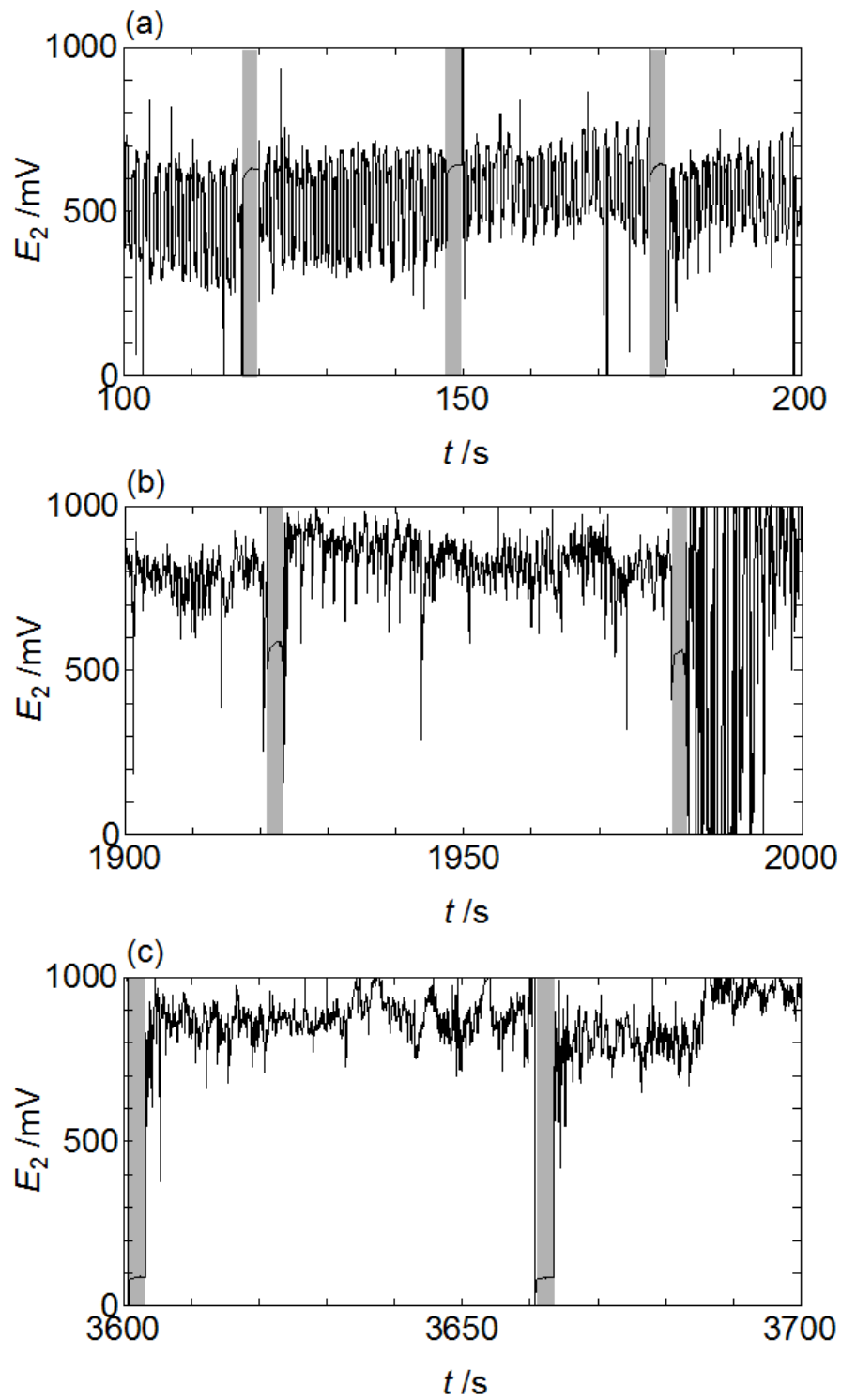


Fig. 2.9 Electromotive force generated in oxygen concentration cell during oxidation test for 3840 s.

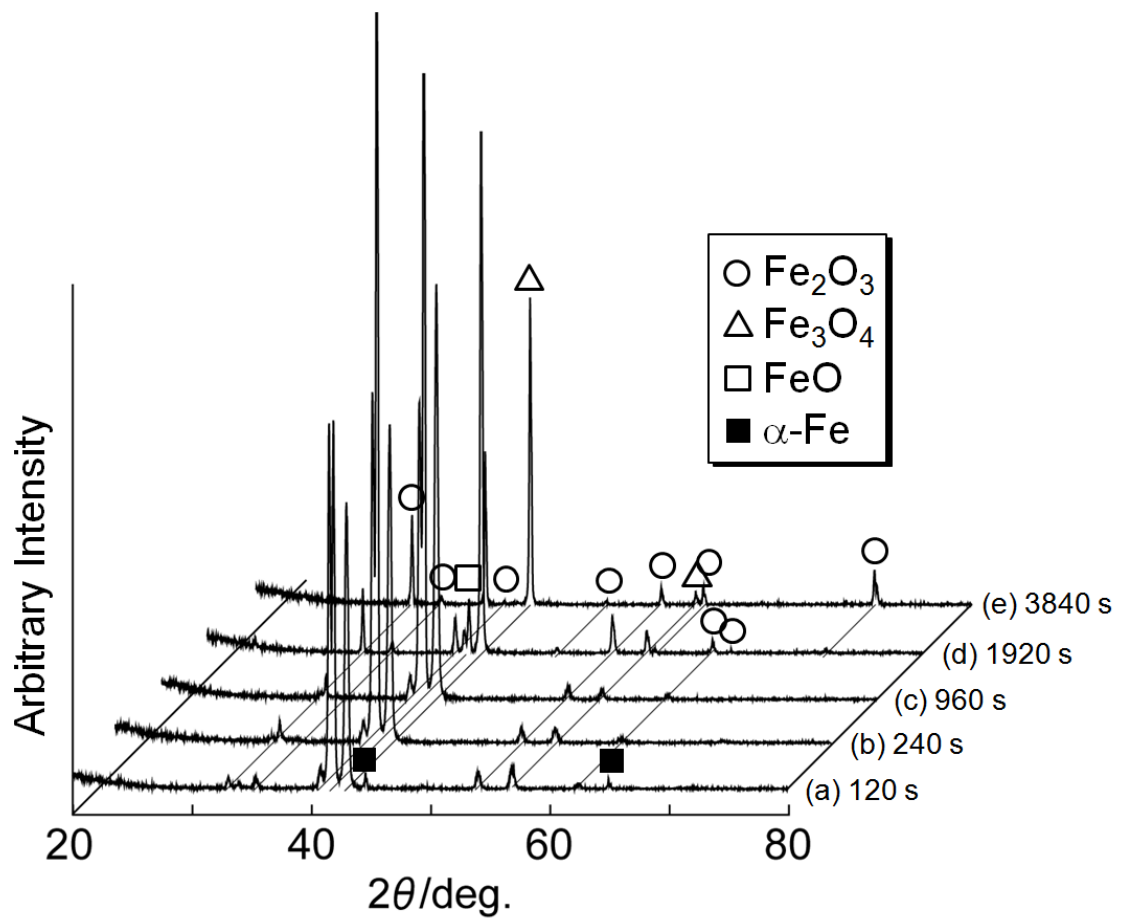


Fig. 2.10 XRD patterns of oxidized samples.

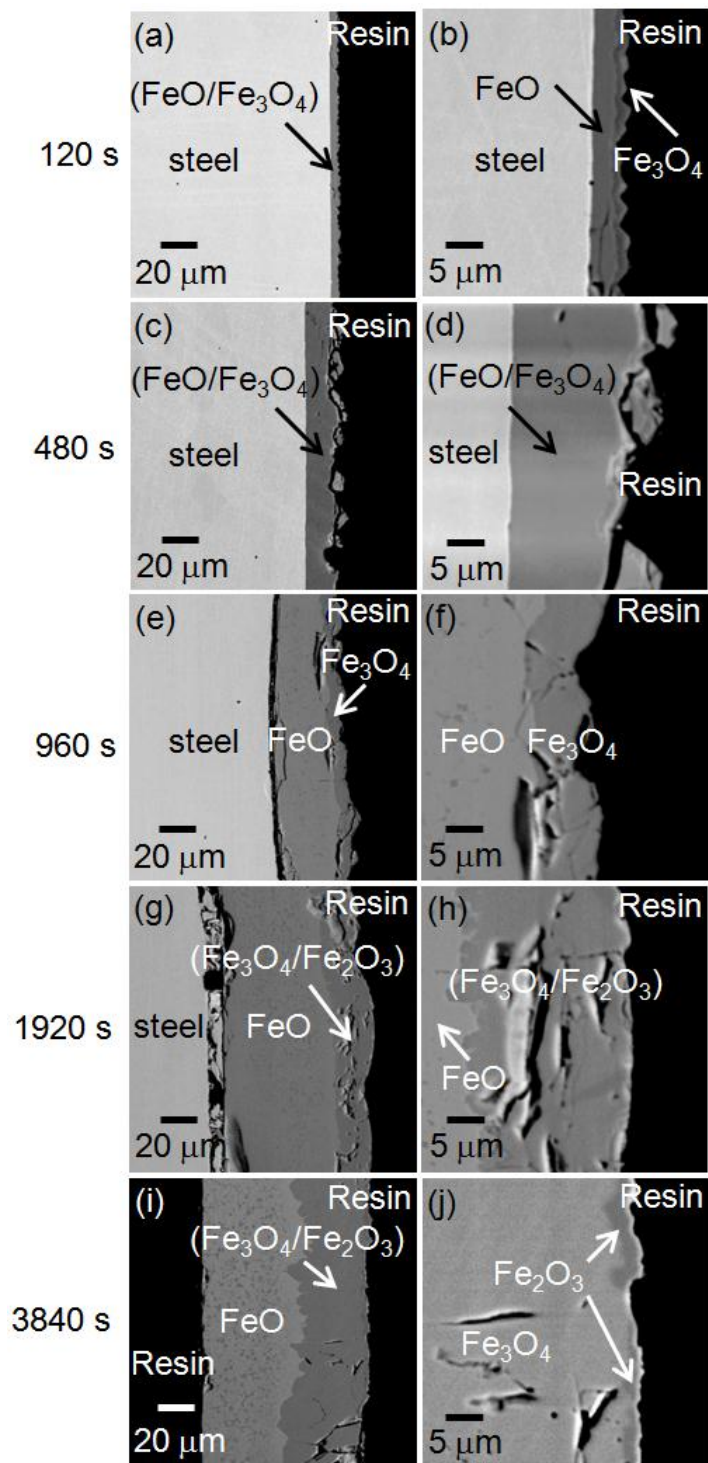


Fig. 2.11 Backscattered electron images of cross section of oxidized samples.

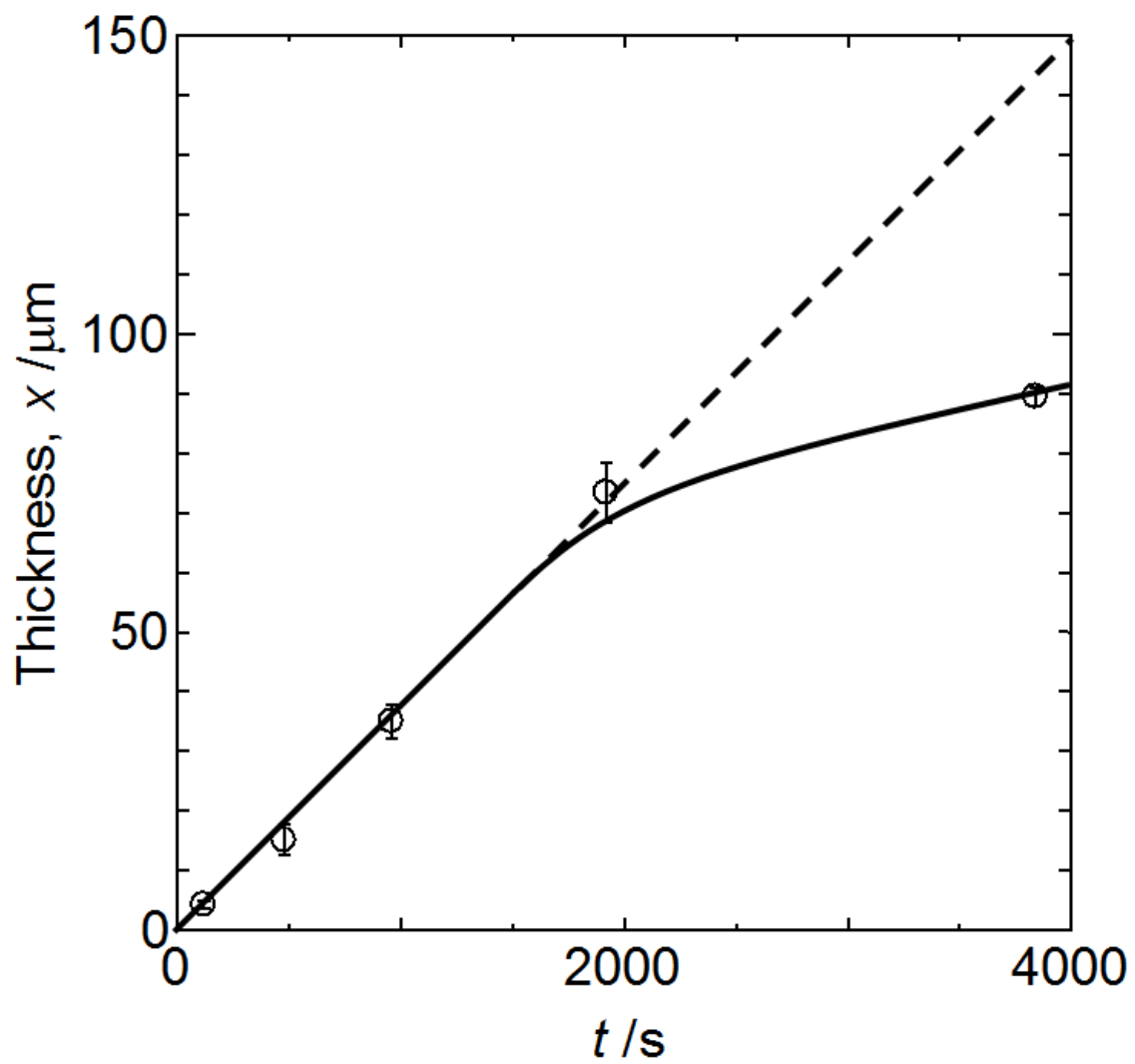


Fig. 2.12 Thickness of oxide scale as a function of oxidation time.

2.5 考察

2.5.1 皮膜表面の酸素ポテンシャル

Fig. 2.9 示した起電力は、一度の接触期間に数十 mV 上昇しており、皮膜表面の酸素ポテンシャルが低下したことを表す。これは、CSZ 細管の先端が試料に接触したことで、雰囲気、酸化皮膜、および CSZ の三相界面への酸化ガスの供給が妨げられ、皮膜表面の酸素ポテンシャルが低下したためである。皮膜表面の酸素ポテンシャルの算出には、試料と CSZ 細管が接触した後の最初の起電力を用いた。起電力の測定間隔は 0.05 s であるので、皮膜表面の酸素ポテンシャルの算出に用いた起電力は、CSZ 細管が試料に接触後、最長でも 0.05 s 以内に測定した値である。Fig. 2.13 に皮膜表面の酸素ポテンシャルの経時変化を示す。酸化時間が 1500 s までは、皮膜表面の酸素ポテンシャルは -500 kJmol^{-1} 程度まで低下しており、その値は Fe_3O_4 の安定領域にあった。酸化時間が 1500 s 以降、皮膜表面の酸素ポテンシャルは上昇し、雰囲気酸素ポテンシャルに漸近した。4 回の異なる測定のいずれにおいても、1500 s 以下の酸化時間において皮膜表面の酸素ポテンシャルは -500 kJmol^{-1} であった。

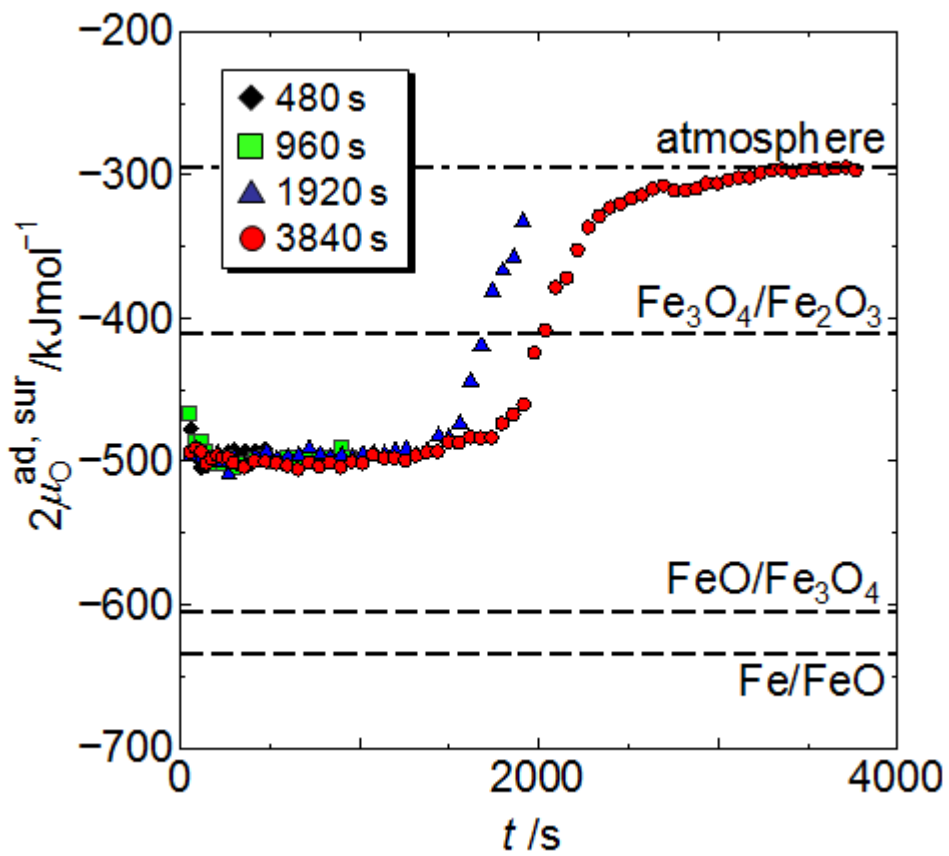


Fig. 2.13 Chemical potential of oxygen at surface of oxide scale as a function of oxidation time.

2.5.2 皮膜表面の酸素ポテンシャルによる酸化皮膜の評価

Fig. 2.11 において、酸化時間が 960 s 以下の試料では、2 種類の酸化皮膜が認められた。Fig. 2.10 において、酸化時間が 960 s 以下の試料では FeO と Fe₃O₄ のピークの強度に比べ、Fe₂O₃ のピークの強度が小さい。従って、酸化皮膜の内層は FeO、外層は Fe₃O₄ であると考えられる。Fe₂O₃ は、試料の冷却過程において形成したものと考えられるが、反射電子像では他の酸化物と見分けられなかった。Fig. 2.10 において、1920 s および 3840 s 酸化した試料の Fe₂O₃ のピークの強度は、酸化時間が 960 s 以下の強度よりも強いことから、1920 s および 3840 s 酸化した試料では、1123 K において Fe₂O₃ が形成していたと考えられる。3840 s 酸化した試料では、表面に Fe₂O₃ が認められた。1920 s 酸化した試料では、Fe₂O₃ は薄いために反射電子像では見分けられなかったと考えられる。3840 s 酸化した試料では Fe₂O₃ および Fe₃O₄ が厚く形成していたため、FeO のピークが検出されなかった。Fig. 2.13 において、皮膜表面の酸素ポテンシャルは、酸化時間が 1500 s までは Fe₃O₄ の安定領域にあり、その後は Fe₂O₃ の安定領域にあった。皮膜表面に形成している酸化物は、皮膜表面の酸素ポテンシャルにおいて安定な酸化物と一致していることが明らかになった。

酸化皮膜の成長の律速段階が酸素分子の気体状拡散または解離反応の場合、皮膜の成長は直線則に従う^[2]。960 s 以下の酸化時間では、皮膜の成長は直線則に従っており、皮膜の成長が酸素分子の気体状拡散または解離反応に律速されていたと考えられる。この時、Fig. 2.1(a)に示したように、皮膜表面の酸素ポテンシャルは雰囲気酸素ポテンシャルに比べて低下することが予想されるが、Fig. 2.13 に示したように、実際に皮膜表面の酸素ポテンシャルは雰囲気酸素ポテンシャルから低下していた。一方、1500 s 以降における成長速度の低下は、皮膜の成長の律速段階が皮膜中のイオンの拡散になったことによるものと考えら

れる. 1920 s および 3840 s 酸化した試料の皮膜表面の酸素ポテンシャルは, 1500 s 以降において雰囲気酸素ポテンシャルに近づいていた. この結果から, 皮膜の成長の律速段階の変化が, 皮膜表面の酸素ポテンシャルと雰囲気酸素ポテンシャルとの差の変化として検知できることわかる.

2.6 結言

高温酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定するために, CaO 安定化 ZrO₂ を用いた酸素濃淡電池を開発した. 1123 K, CO₂-1%O₂ 雰囲気中において, Fe-1.5 mass%Mn 鋼上に形成する鉄系酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定した. 酸化皮膜の成長が酸化ガスの供給または解離反応に律速される酸化の初期段階では, 皮膜表面の酸素ポテンシャルは雰囲気酸素ポテンシャルに比べて低下していた. 皮膜の成長に伴い, 皮膜中のイオンの拡散が律速段階になると, 皮膜表面の酸素ポテンシャルは雰囲気酸素ポテンシャルに漸近した. 試料上に形成していた酸化皮膜の解析結果と, 皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定結果の比較から, 皮膜表面に形成している酸化物は皮膜表面の酸素ポテンシャルにより決定できることを明らかにした.

第 2 章の参考文献

[1]Neil Birks, Gerald H. Meier and Frederick S. Pettit, Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals SECOND EDITION, (Cambridge University Press, Cambridge, 2006), p83.

[2]Neil Birks, Gerald H. Meier and Frederick S. Pettit, Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals SECOND EDITION, (Cambridge University Press, Cambridge, 2006), p64.

[3] K. Akiba, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, *Materials Transactions*, **49**(3), pp629-636 (2008).

第 3 章

高温酸化処理により形成した鉄系酸化物の還元機構

3.1 緒言

第 1 章において、酸化還元法の還元工程で解決すべき課題は、鉄系酸化皮膜を完全に還元できる条件の確立であると述べた。鉄系酸化皮膜として、570 °C (843 K)以下の温度では Fe_3O_4 および Fe_2O_3 が、それ以上の温度では FeO 、 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 が形成しうる^[1]。酸化工程では最高 800 °C 程度まで加熱されるため、酸化皮膜として FeO が形成する条件下で操業が行われる。570 °C 以上の温度で形成した鉄系酸化皮膜の大部分は FeO であるため^[1]、 FeO の還元速度を高めることが重要である。還元工程の条件は、温度は 800~900°C、雰囲気は N_2 -5~30% H_2 混合ガスが一般的である^[2-5]。温度は鋼板の焼鈍条件で決まるため、雰囲気の水素濃度が操業パラメータになる。

小野田ら^[6]は、 FeO の還元速度に影響する因子として、還元条件（温度や還元剤の種類、ガスの還元能）の他に、還元鉄の組織形態を挙げている。 FeO を水素中で還元した際に形成する還元鉄の組織形態に関する従来の報告を示す。 FeO の還元に関する報告の多くは、 FeO の表面に還元鉄が形成し、800~900 °C では純水素雰囲気下でのみ多孔質な還元鉄に、水素濃度が低下すると緻密な還元鉄になると報告している^[7-9]。多孔質な還元鉄が形成した場合、還元反応の律速段

階は還元反応，もしくは反応ガスか生成ガスの気孔内拡散である^[6,10]．緻密な還元鉄が形成した場合，律速段階は α -Fe 中の O の拡散である^[6,10]．一方，Gellner ら^[11]は Fe 上に形成させた FeO 皮膜を 900°C，純水素中において還元した場合，FeO 表面に緻密な還元鉄が形成すると共に，下地鉄/FeO 界面から還元鉄が FeO 表面に形成すると報告している．この結果は，純水素中で還元した場合に多孔質な還元鉄が形成するという他の報告の結果とは異なっている．このように，FeO を水素雰囲気中で還元した際の，還元鉄の組織形態に及ぼす水素濃度の影響については統一的な見解が得られていない．下地鉄/FeO 界面において還元鉄が形成する時の律速段階は，FeO 中の Fe の拡散である．還元鉄の組織形態によって律速段階が異なるため，還元鉄の組織形態が還元速度へ及ぼす影響は大きい．

還元工程の条件を最適化するためには，まず還元工程の条件で形成する還元鉄の組織形態を知る必要があるが，それに関する報告は無い．上記した従来の報告^[7-9,11]は，数百 μm 以上の大きさの FeO を用いた場合や，純水素のような高水素濃度下で還元した場合の報告である．そのため，FeO 皮膜を，800~900 °C 程度の温度，5~30 %H₂ 程度の低い水素濃度雰囲気下で還元した際に形成する還元鉄の組織形態は明らかではない．

そこで本研究では，純鉄上に形成させた FeO 皮膜を，1123 K，5%H₂ および 20%H₂ 雰囲気中で還元し，還元により形成する還元鉄の形成機構を明らかにすることを目的とする．

3.2 実験方法

3.2.1 純鉄の酸化による FeO 皮膜の作製

試料には純鉄板(99.99%, ニラコ製)を用いた。10×10×1 mm³のサイズに切断し、試料を吊るすための穴(φ1.5 mm)を開けた後、#320-#2000 の SiC 耐水研磨紙を用いて研磨した。その後、2 μm のダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨を行い、エタノールで超音波洗浄した。実験に供する前に、電子天秤を用いて重量を測定した。

Fig. 3.1 に実験装置の模式図を示す。装置はガス流量調節器、水蒸気飽和器、実験炉から構成される。実験炉内には CaO 安定化 ZrO₂ を固体電解質とした酸素センサーを設置し、酸化実験時の試料近傍の酸素分圧を連続的に測定した。試料を、先端が白金製のフックになっているステンレスチェーンを用いて電気炉の上部に設置した。Ar-1%H₂ ガスを 273 K の蒸留水にバブリングさせることで、Ar-1%H₂-0.6%H₂O ガスを調整した。石鹼膜流量計で校正した流量計を用いて、流量を $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ に調整した。実験炉の温度は 1123 K である。この温度における Ar-1%H₂-0.6%H₂O ガスの平衡酸素分圧は $1.8 \times 10^{-13} \text{ Pa}$ である。酸素センサーの示す酸素分圧が、3.6 ks 以上安定していることを確認し、試料を電気炉の均熱帯(1123 K ± 1 K, 30 mm)内に導入した。試料が電気炉の均熱帯に到達した時点を実験時間の原点とし、酸化時間は最長 230.4 ks とした。酸化実験終了後、試料を電気炉の上部に引き上げ、雰囲気ガス中で 3.6 ks 以上冷却した。

装置から試料を取り出し、直ちに電子天秤で重量を測定した。その後、試料の外観を、デジタルカメラを用いて撮影した。酸化後の試料の相同定を X 線回折(XRD, Shimadzu LabX XRD-6100)により行った。試料の表面組織を、超深度マルチアングル観察システム(KEYENCE VHX-D510)を搭載したデジタルマイクロ

スコープ(KEYENCE VHX-1000)を用いて観察した。試料の断面をクロスセクションポリッシャ(JEOL SM-09010)により作製し、断面をデジタルマイクロスコープにより観察した。

3.2.2 FeO 皮膜を有する試料の還元

1123 K, Ar-1% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気において 230.4 ks 酸化した試料を、還元実験に供した。まず、還元前の試料の重量を電子天秤で測定した。試料を、先端が白金製のフックになっているステンレスチェーンを用いて電気炉の上部に設置した。還元実験には Ar-5% H_2 ガスまたは Ar-20% H_2 ガスを用いた。流量計を用いて、流量を $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ に調節した。ガスを 273 K の蒸留水中にバブリングさせ、Ar-5% H_2 -0.6% H_2O ガスまたは Ar-20% H_2 -0.6% H_2O ガスを調整した。1123 K における各混合ガスの平衡酸素分圧はそれぞれ、 $7.2 \times 10^{-15} \text{ Pa}$ および $4.6 \times 10^{-16} \text{ Pa}$ である。酸素センサーの示す酸素分圧が、3.6 ks 以上安定していることを確認し、試料を電気炉の均熱帯内に導入した。試料が電気炉の均熱帯に到達した時点還元時間の原点とし、還元時間は最長 960 s とした。還元実験終了後、試料を電気炉の上部に引き上げ、雰囲気ガス中で試料を 3.6 ks 以上空冷した。

装置から試料を取り出し、直ちに電子天秤で重量を測定した。その後、試料の外観を、デジタルカメラを用いて撮影した。還元後の試料の相同定を XRD により行った。試料の表面組織を、デジタルマイクロスコープ、電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA, Shimadzu EPMA-8705)、および電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL JSM-7000F)を用いて観察した。EPMA および FE-SEM を用いて表面組織を観察する場合には、表層のみの分析を行うために、加速電圧を 5 kV とした。表面の観察後、クロスセクションポリッシャを用いて断面を作

製し、断面観察を FE-SEM により行った。断面組織を観察する場合には、加速電圧を 15 kV とした。

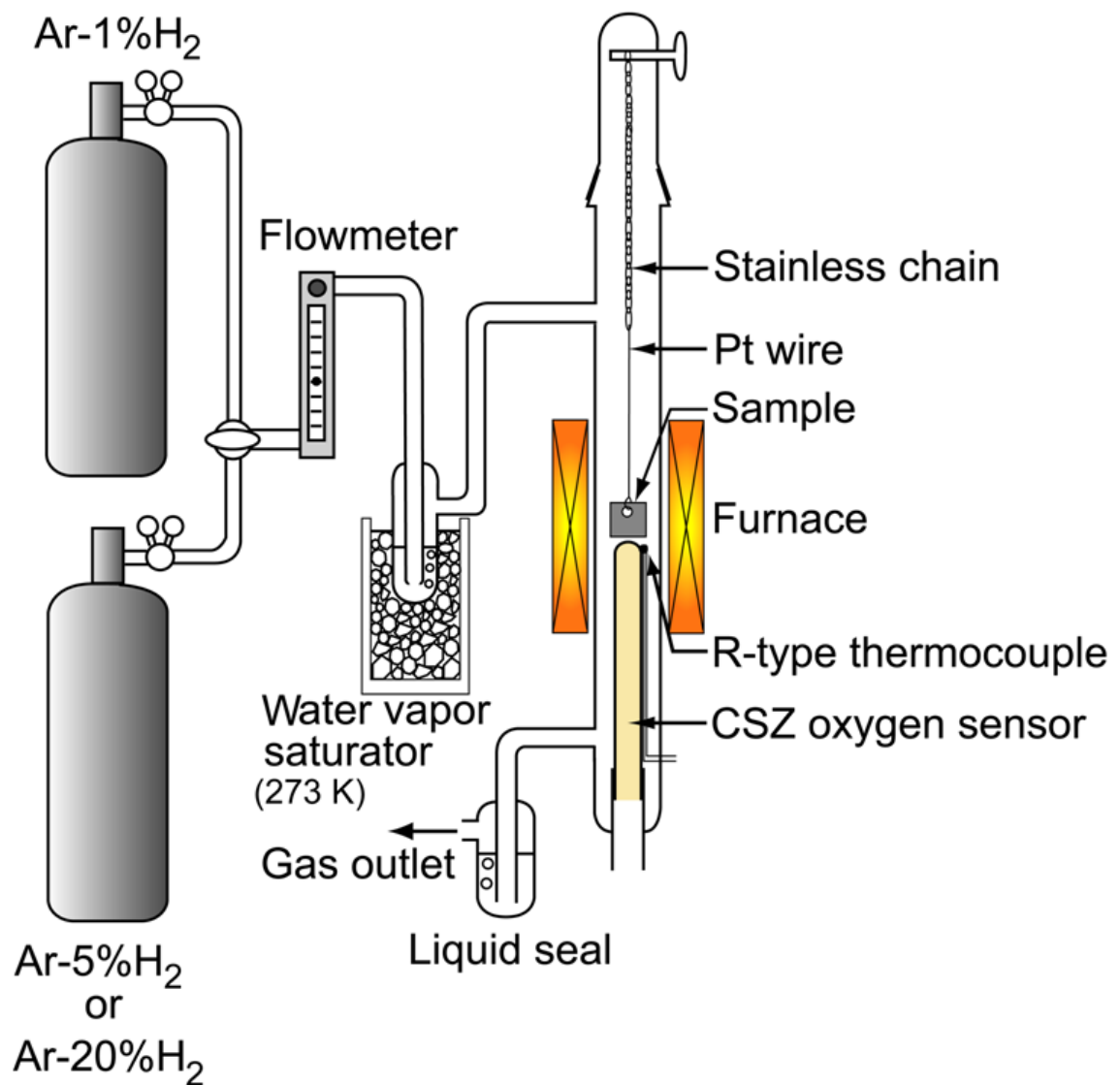


Fig. 3.1 Schematic illustration of experimental apparatus.

3.3 実験結果

3.3.1 酸化後の試料の解析

Fig. 3.2 に、230.4 ks 酸化後の試料の外観写真を示す。場所によりコントラストの違いが見られるが、全面が酸化している試料が得られた。

Fig. 3.3 に、230.4 ks 酸化後の試料の XRD 結果を示す。FeO および α -Fe のピークが認められた。Fig. 3.2 に示した外観写真では、試料全面が酸化していたことから、 α -Fe のピークは FeO 皮膜直下にある下地鉄を検出したものである。

Fig. 3.4 に、酸化後の試料における単位面積あたりの重量増加量の経時変化を示す。230.4 ks 酸化した試料は、9 個作製した。試料の重量増加は直線則に従っていた。重量増加量から見積もった、230.4 ks 酸化した試料上に形成した FeO 皮膜の厚さは 0.8~3.1 μm であった。

Fig. 3.5 に、230.4 ks 酸化後の試料表面の二次電子(SE)像を示す。表面は凹凸を呈していた。直径が 100~200 μm 程度の領域ごとに、表面の組織形態が異なっていた。

Fig. 3.6 に、230.4 ks 酸化後の試料断面の SE 像を示す。Fig. 3.6(a)より、クロスセクションポリッシャにより約 1 mm の幅の断面が作製された。その断面には下地鉄の結晶粒界が認められた。Fig. 3.6(b)より、下地鉄の結晶粒径は約 50~200 μm 程度であった。Fig. 3.6(c)および(d)より、試料表面にはコントラストで暗い FeO 皮膜が連続的に形成していた。



5 mm

Fig. 3.2 Appearance of sample oxidized for 230.4 ks.

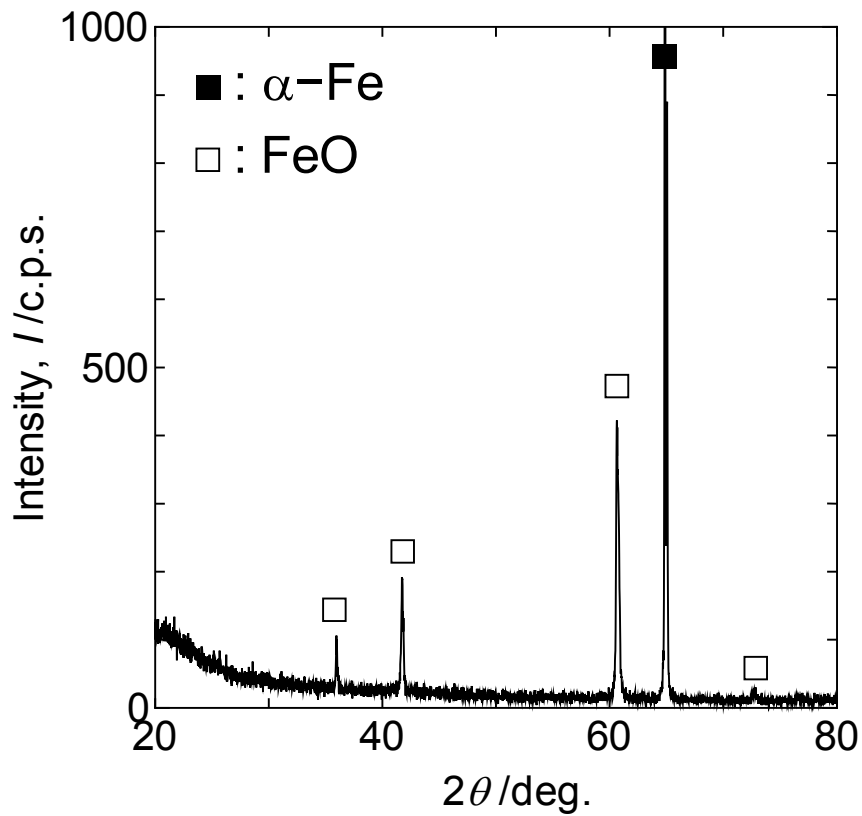


Fig. 3.3 XRD pattern of sample oxidized for 230.4 ks.

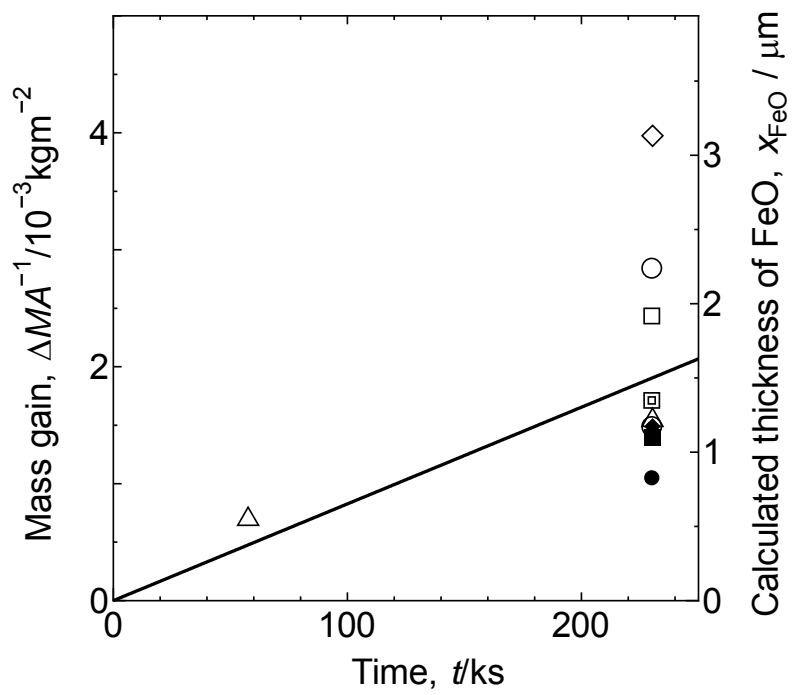


Fig. 3.4 Mass gain of samples per unit area as a function of oxidation time.

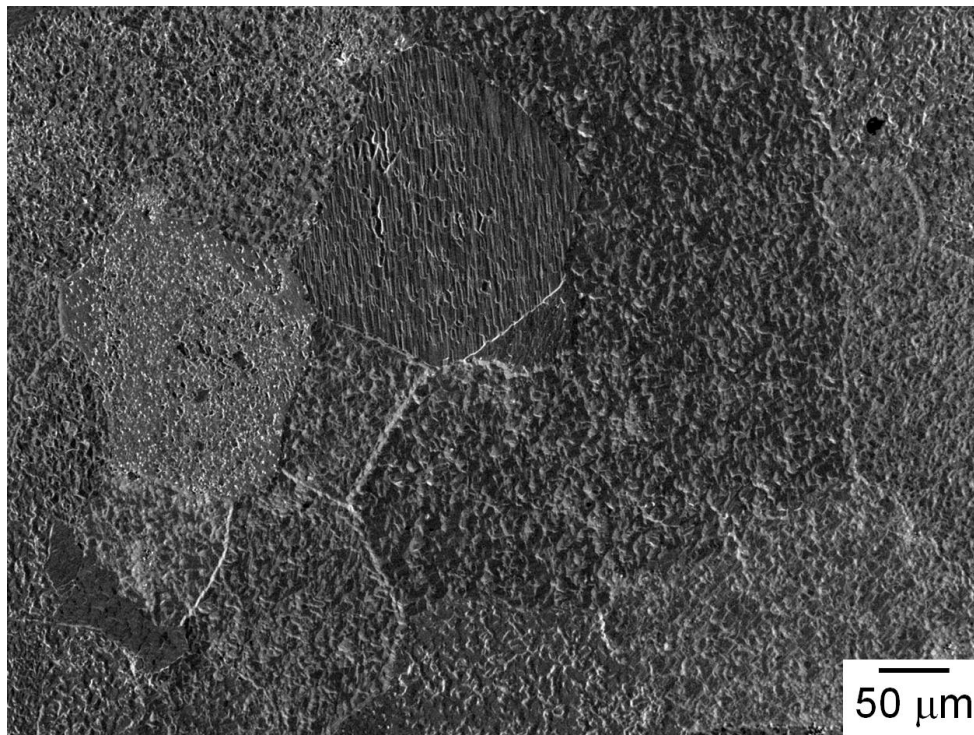


Fig. 3.5 SE image of surface of sample oxidized for 230.4 ks.

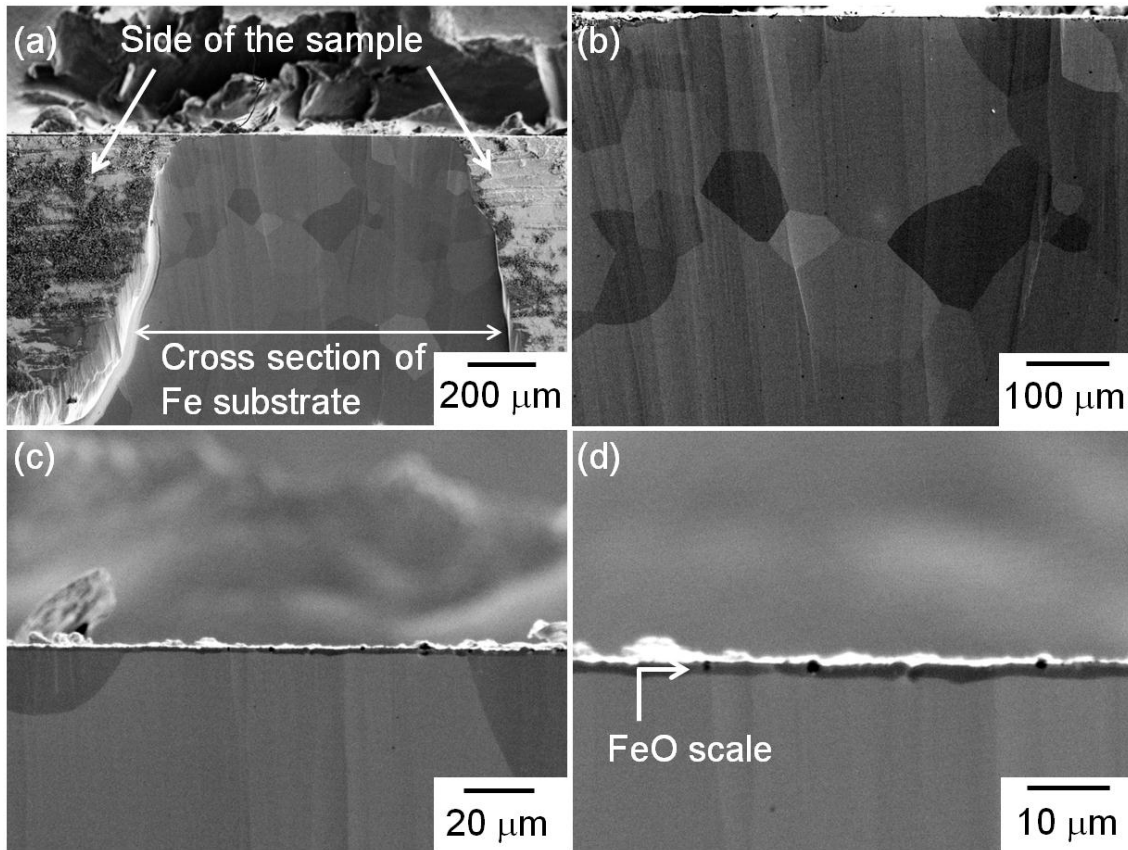


Fig. 3.6 SE images of cross section of sample oxidized for 230.4 ks.

3.3.2 還元後の試料の解析

3.3.2.1 Ar-5% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気における還元

Fig. 3.7 に、還元後の試料の外観写真を示す。120 s 還元した試料では、コントラストで明るい微細な円状の析出物が認められた。この析出物は試料の上部に多く存在した。960 s 還元した試料の外観は、析出物の被覆率が 120 s 還元した試料に比べて増えていた。一方、240 s 還元した試料の外観は、コントラストで明るい析出物が筋状に形成しており、120 s および 960 s 還元した試料の外観とは異なっていた。

Fig. 3.8 に、還元後の試料の XRD 結果を示す。還元後の全ての試料において α -Fe と FeO のピークが認められ、未還元の FeO が残存していた。

Fig. 3.9 に、還元による単位面積あたりの重量変化量を示す。いずれの試料においても還元により重量が減少し、還元速度は還元の進行に伴って減少した。

Fig. 3.10 に、120 s 還元した試料表面の SE 像と反射電子(BE)像を併せて示す。表面には直径が 100~150 μm 程度の円状の析出物が形成していた。この円状の析出物は、BE 像のコントラストで明るいことから還元鉄である。Fig. 3.10(b)より、還元鉄の形成は表面の一部であった。Fig. 3.11 に、120 s 還元した試料表面の SE 像を示す。Fig. 3.11(a)には、コントラストで明るい円状の還元鉄が認められる。還元鉄の形成位置は、Fig. 3.7(a)に示した外観写真において、コントラストで明るい部分と一致していた。Fig. 3.11(c)および(d)より、還元鉄内には孔は認められず緻密であった。Fig. 3.12 および Fig. 3.13 に、240 s および 960 s 還元した試料表面の SE 像をそれぞれ示す。Fig. 3.12(a)には、Fig. 3.7(b)の外観写真においてコントラストで明るい筋状の部分と対応する箇所に、コントラストで明るい部分

が認められる。しかし、Fig. 3.12 からは、還元鉄と FeO との差は明確ではなかった。Fig. 3.13 では、コントラストで明るい円状の還元鉄が形成しており、その被覆率は 120 s 還元した試料よりも多い。Fig. 3.13(b)より、還元鉄内には孔は認められず緻密であった。

Fig. 3.14 に、960 s 還元した試料断面の BE 像を示す。下地鉄上にコントラストで暗い FeO が局所的に残存しており、その上部に還元鉄が形成していた。その上部には、断面作製の際に施した金コーティングおよび堆積した研削かすがあった。FeO の残存していない部分では、還元鉄と下地鉄の境界は判断できなかった。Fig. 3.14(b)中に、試料表面に垂直に 2 μm の間隔で線を引き、FeO 上に形成している還元鉄の厚さを測定した。ただし、FeO が完全に還元され、還元鉄と下地鉄とが区別できない部分は測定点から除外した。厚さの測定結果は

$$x_{\text{Fe}}(\text{Ar-5\%H}_2\text{-0.6\%H}_2\text{O, 960 s}) = 0.39 \pm 0.09 \mu\text{m}$$

となった。一方、Fig. 3.9 の重量減少量から見積った還元鉄の厚さは 0.58 μm であった。Fig. 3.14(d)では、下地鉄と FeO の界面における還元鉄の形成の有無は判断できなかった。

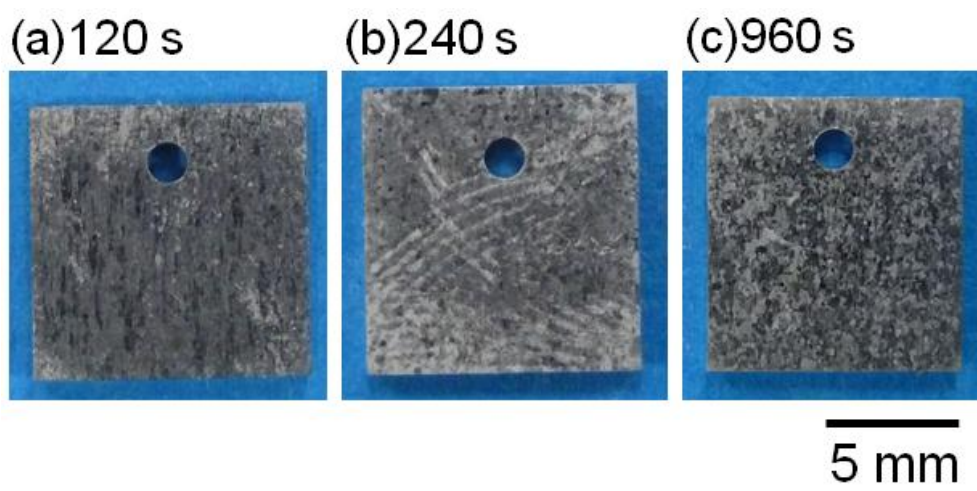


Fig. 3.7 Appearances of samples reduced in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

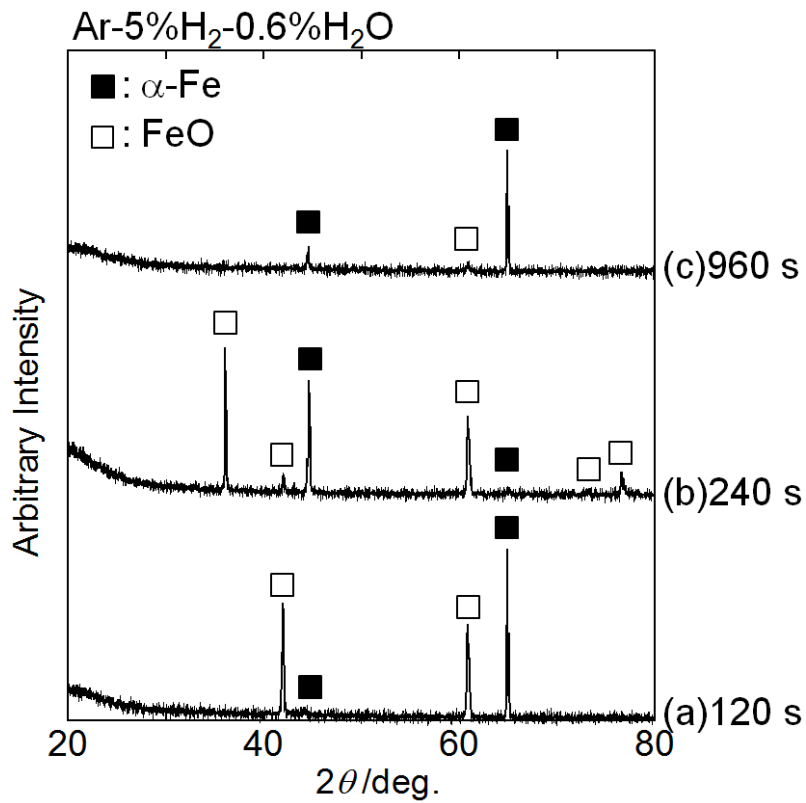


Fig. 3.8 XRD patterns of samples reduced in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

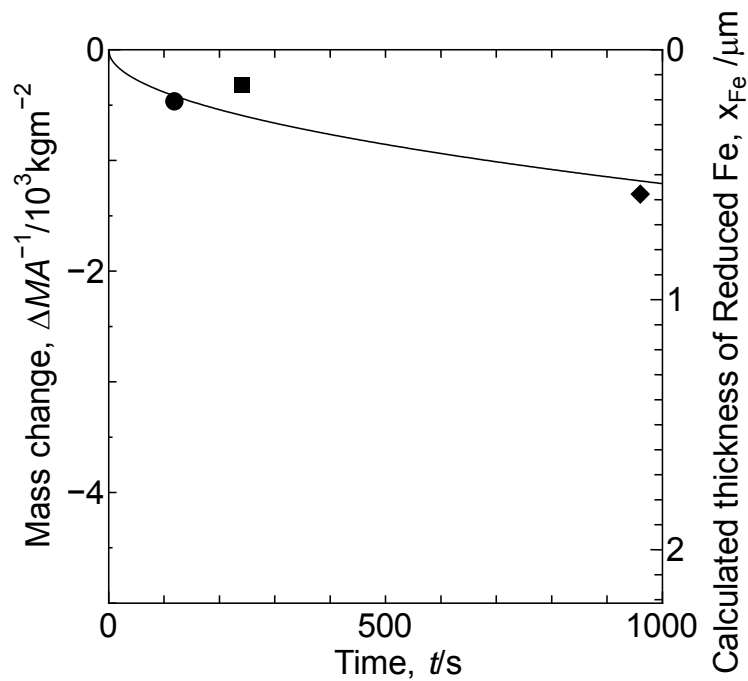


Fig. 3.9 Weight changes per unit area of samples reduced in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture as a function of time.

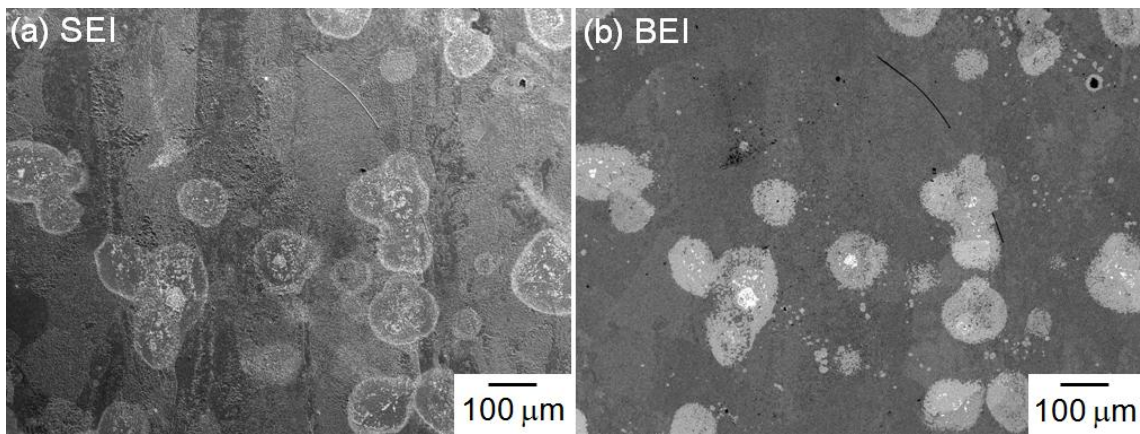


Fig. 3.10 SE and BE images of surface of sample reduced for 120 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

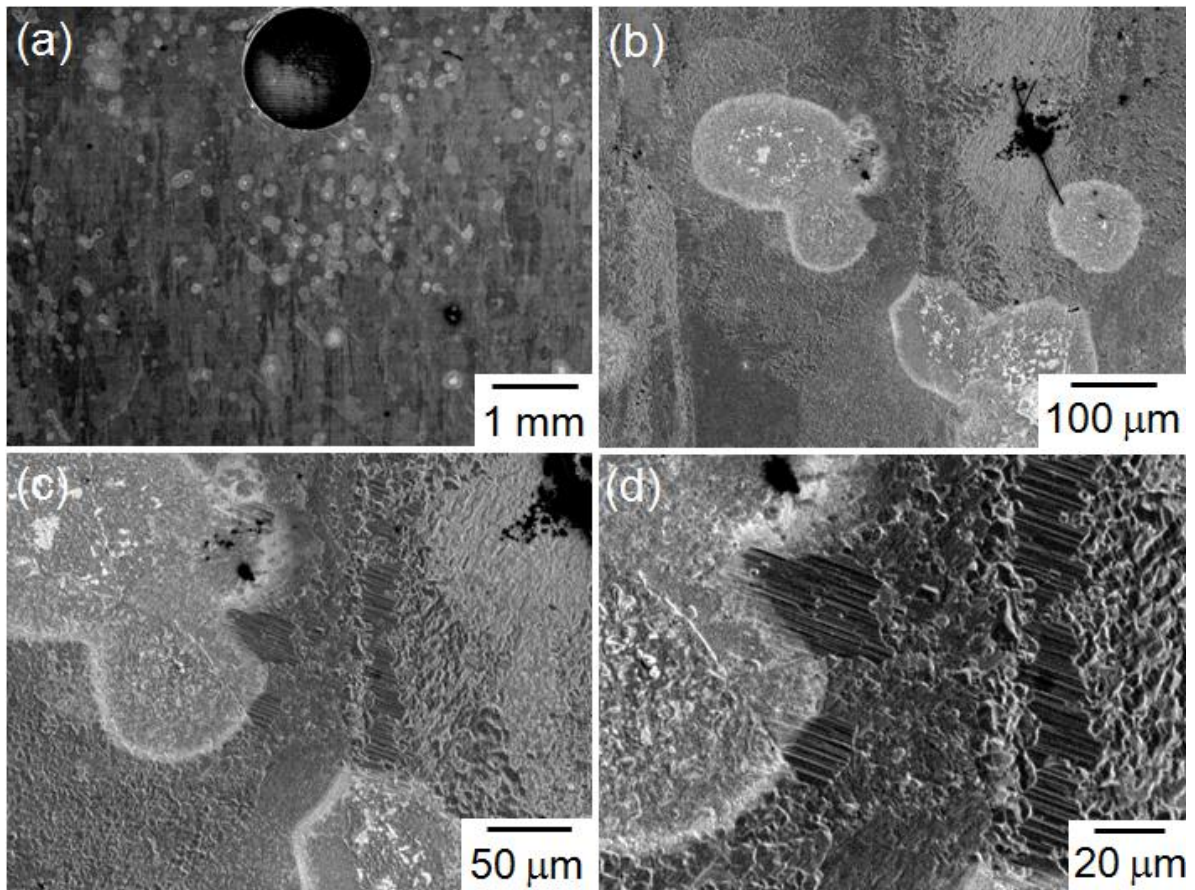


Fig. 3.11 SE images of surface of sample reduced for 120 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

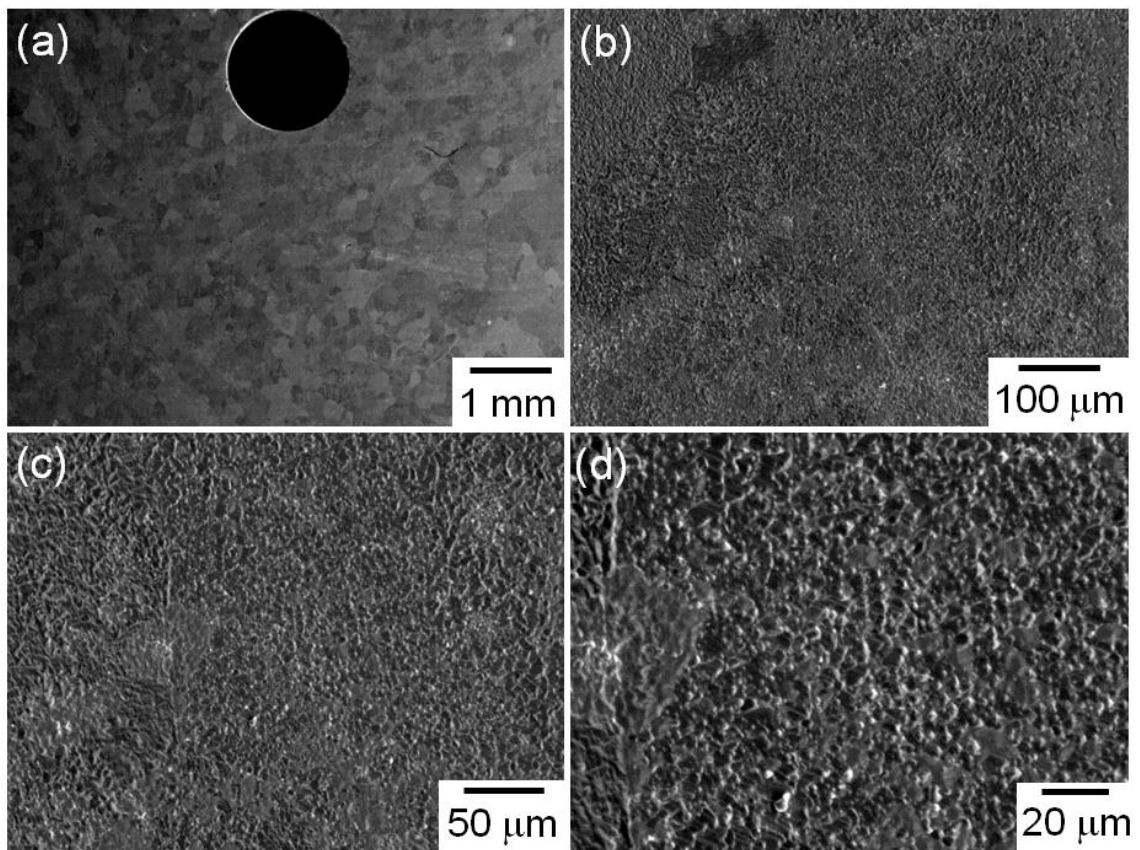


Fig. 3.12 SE images of surface of sample reduced for 240 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

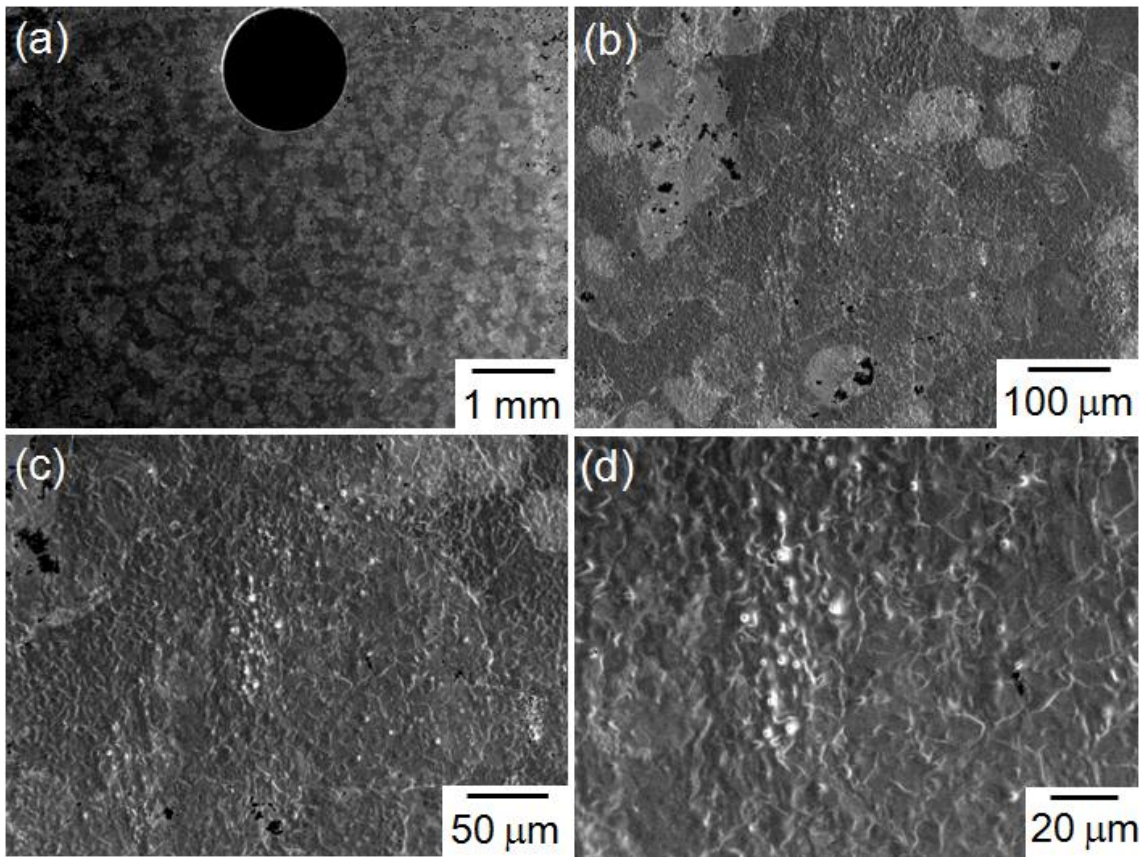


Fig. 3.13 SE images of surface of sample reduced for 960 s in Ar-5%H₂-0.6%H₂O gas mixture.

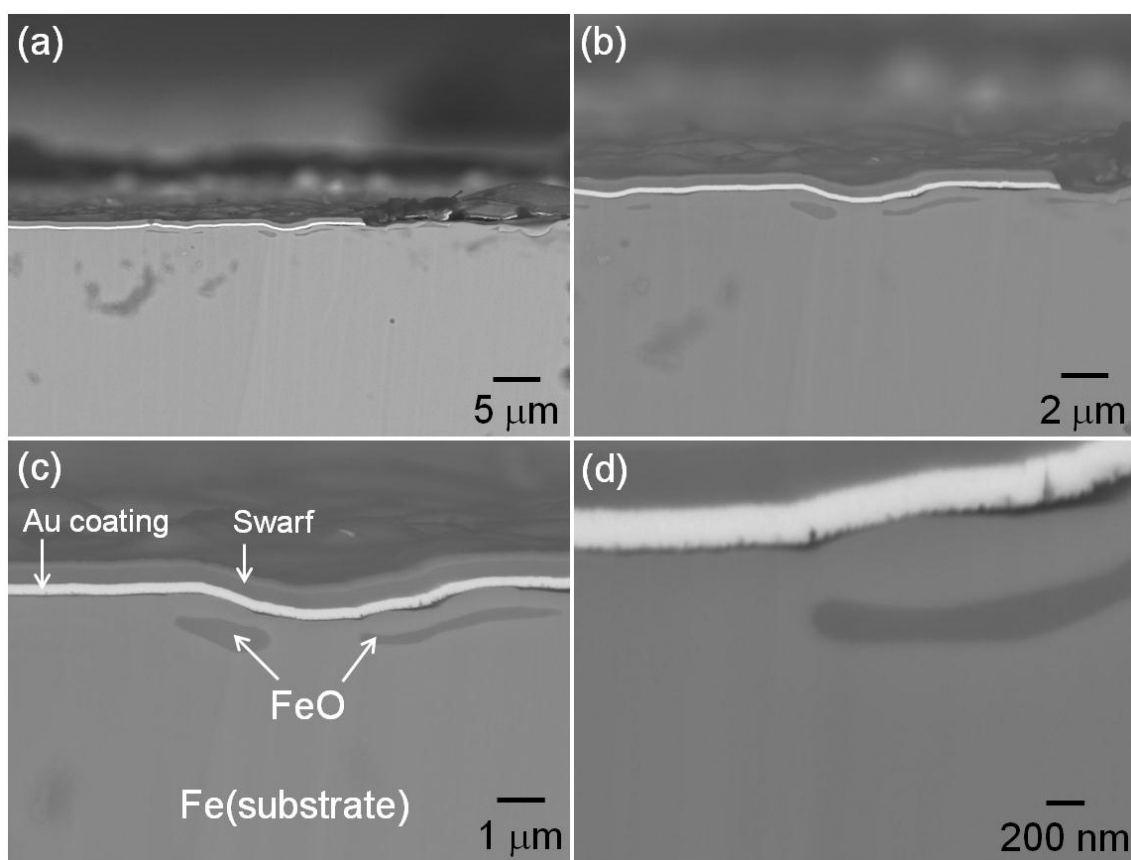


Fig. 3.14 BE images of cross section of sample reduced for 960 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

3.3.2.2 Ar-20%H₂-0.6%H₂O 雰囲気における還元

Fig. 3.15 に、還元後の試料の外観写真を示す。120 s 還元した試料の外観は、下地鉄の結晶粒毎と思われる領域毎にコントラスト差を呈していた。Fig. 3.2 に示した酸化後の試料の外観に比べると、全体的にコントラストが明るくなっていることから、試料全面で還元が進行したものと考えられる。240 s 還元した試料では、120 s 還元した試料よりも全体的にコントラストで明るくなっており、下地鉄の結晶粒毎と思われる領域毎のコントラスト差は小さい。960 s 還元した試料の外観ではコントラストで暗い部分があり、この部分は金属光沢を呈していた。

Fig. 3.16 に、還元後の試料の XRD 結果を示す。還元後の全ての試料において、 α -Fe と FeO のピークが認められ、未還元の FeO が残存していた。

Fig. 3.17 に、還元による単位面積あたりの重量変化量を示す。いずれの試料においても還元により重量が減少し、還元速度は還元の進行に伴って減少した。

Fig. 3.18 に、120 s 還元した試料表面の SE 像と BE 像を併せて示す。Fig. 3.18(b) より、コントラストで明るい還元鉄は、直径が 50 μm 程度の円状であり、これらが成長・合体することで、連続的な還元鉄層を形成していた。Fig. 3.18(a) に示した SE 像から、下地鉄の結晶粒毎と思われる直径が 100~200 μm の領域毎の境界が認められる。この各境界の位置と、Fig. 3.18(b) における還元鉄の形成位置とを比較すると、還元鉄で全面が覆われている領域がある一方、わずかに数個の円状の還元鉄が形成しているだけで、還元鉄の形成・成長が非常に遅い領域が存在することがわかる。また、Fig. 3.18(b) の下部には、還元鉄の形成・成長が遅い領域どうしの境界において、還元鉄が形成していた。

Fig. 3.19 に、120 s 還元した試料表面の SE 像を示す。Fig. 3.19(b)の左側には、コントラストで明るい、還元鉄が顕著に形成している領域が存在した。この領域には、傷と思われる筋が認められた。Fig. 3.19(c)および(d)より、還元鉄内には孔は認められず緻密であった。Fig. 3.20 および Fig. 3.21 に、240 s および 960 s 還元した試料表面の SE 像をそれぞれ示す。Fig. 3.20(a)より、240 s 還元した試料では、下地鉄の結晶粒毎と思われる領域毎にコントラスト差が認められるが、その差は 120 s 還元した試料に比べると小さい。Fig. 3.21(a)より、960 s 還元した試料では、緻密で連続的な還元鉄が覆っている領域と、凹凸のある組織を呈している領域が認められた。連続的な還元鉄が覆っている領域の拡大図である Fig. 3.21(b)では、下地鉄の結晶粒毎と考えられる領域毎にコントラスト差が認められるが、その差は 240 s 還元した試料よりも小さい。Fig. 3.22 に、960 s 還元した試料表面の SE 像と BE 像を併せて示す。Fig. 3.22(b)より、試料表面の大部分は、コントラストで明るい還元鉄で覆われていたが、還元鉄が形成していない部分が残存していた。

Fig. 3.23 および Fig. 3.24 に、240 s および 960 s 還元した試料断面の BE 像をそれぞれ示す。還元鉄は緻密であり、連続層を形成していた。Fig. 3.23 および Fig. 3.24(b)より、還元鉄の厚さを測定したところ、測定結果は

$$x_{\text{Fe}}(\text{Ar-20\%H}_2\text{-0.6\%H}_2\text{O, 240 s}) = 0.39 \pm 0.09 \mu\text{m}$$

$$x_{\text{Fe}}(\text{Ar-20\%H}_2\text{-0.6\%H}_2\text{O, 960 s}) = 0.65 \pm 0.04 \mu\text{m}$$

となった。Fig. 3.17 に示した重量減少量から見積った還元鉄の厚さは、240 s 還元した試料では $0.51 \mu\text{m}$ 、960 s 還元した試料では $0.85 \mu\text{m}$ であった。Fig. 3.24(d)では、下地鉄と FeO の界面における還元鉄の有無は判断できなかった。

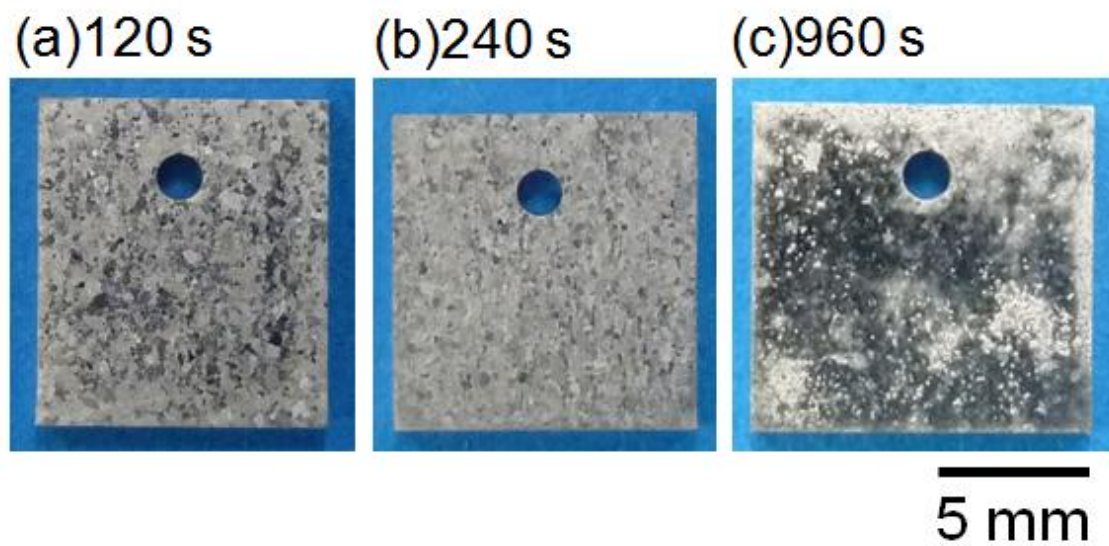


Fig. 3.15 Appearances of samples reduced in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

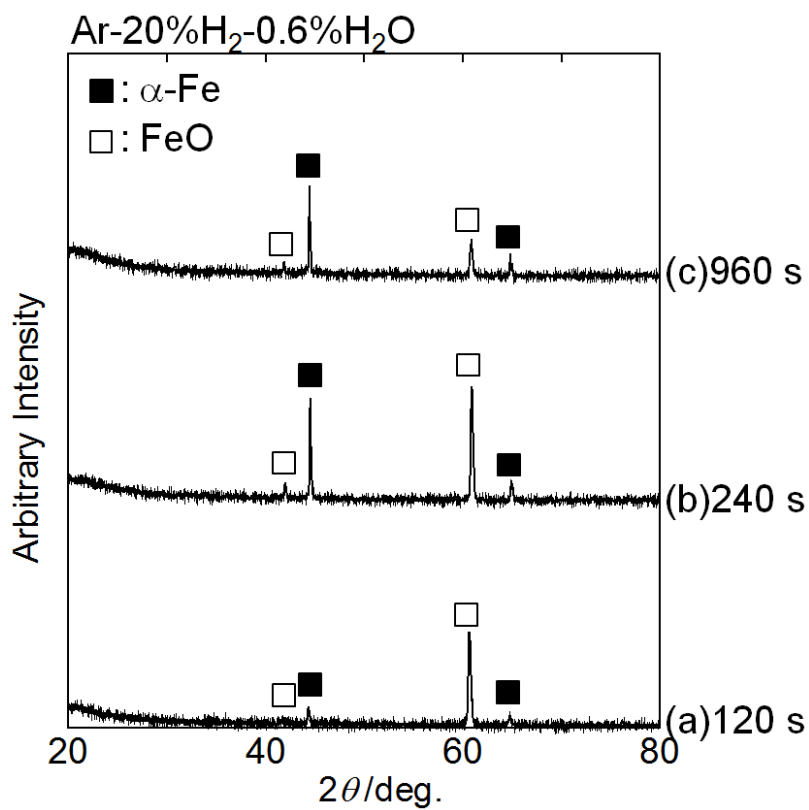


Fig. 3.16 XRD patterns of samples reduced in Ar-20%H₂-0.6%H₂O gas mixture.

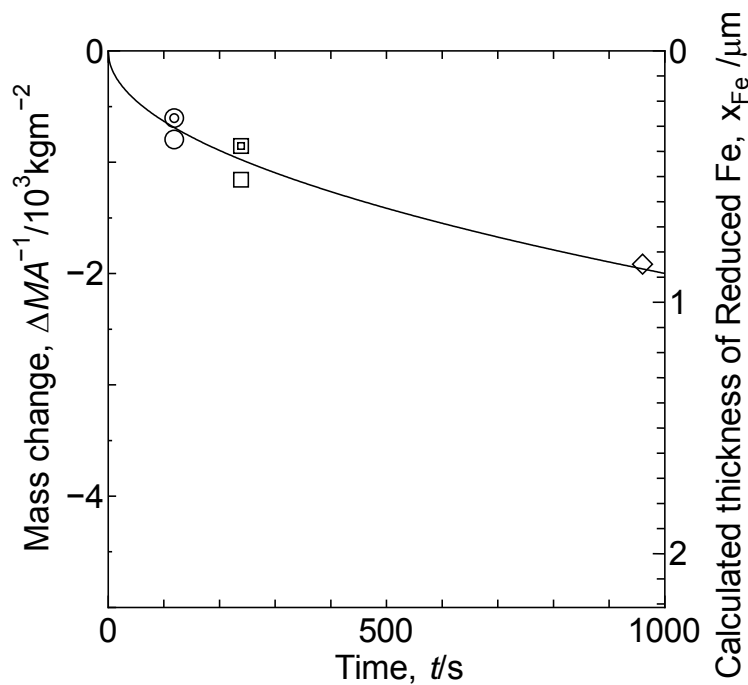


Fig. 3.17 Weight changes per unit area of samples reduced in Ar-20%H₂-0.6%H₂O gas mixture as a function of time.

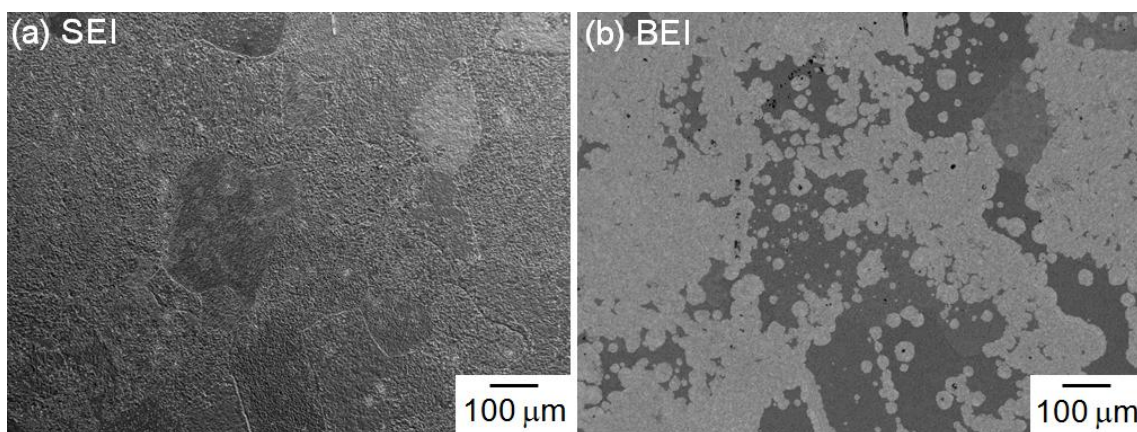


Fig. 3.18 SE and BE images of surface of sample reduced for 120 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

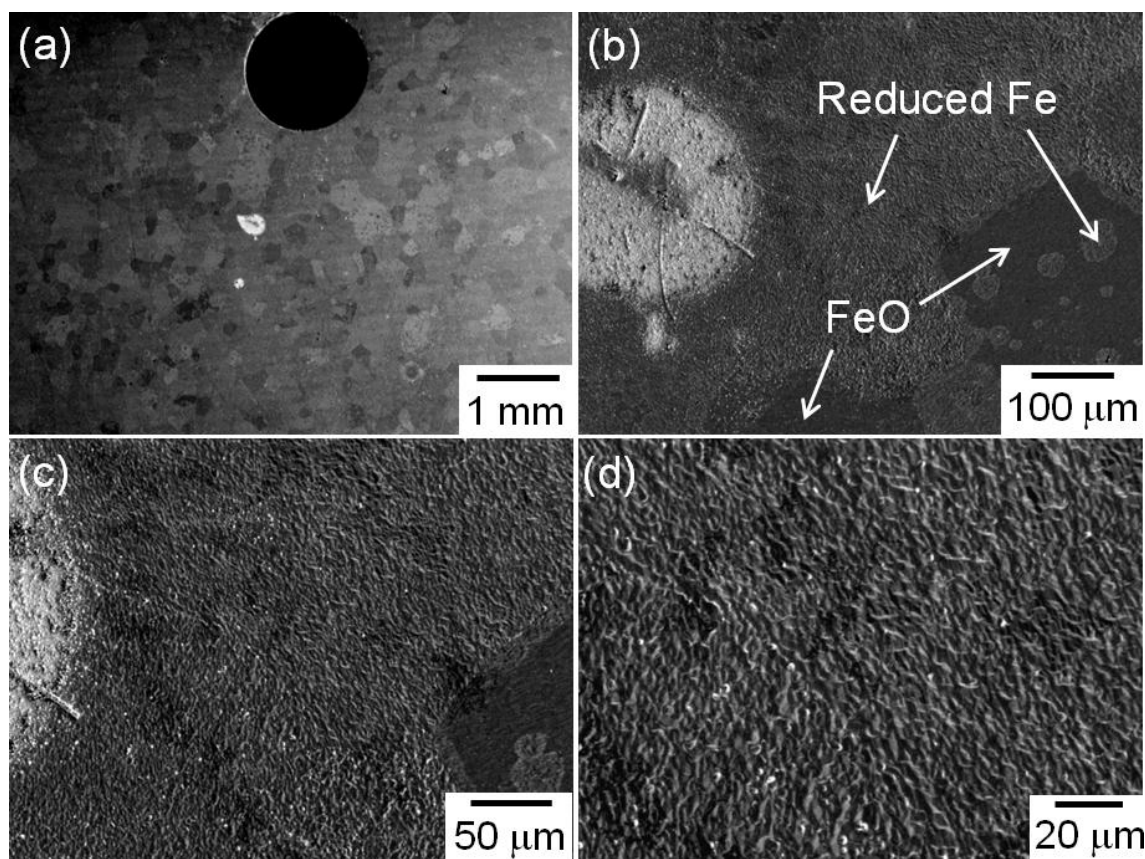


Fig. 3.19 SE images of surface of sample reduced for 120 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

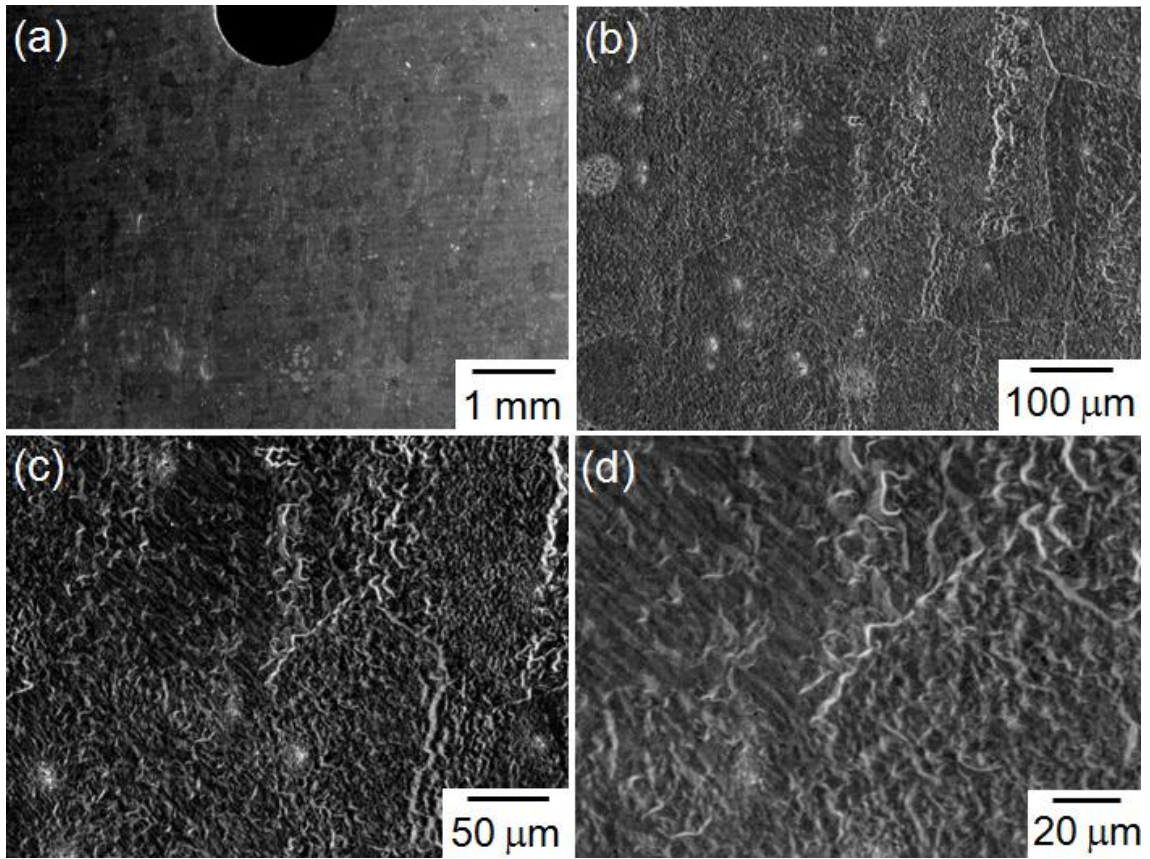


Fig. 3.20 SE images of surface of sample reduced for 240 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

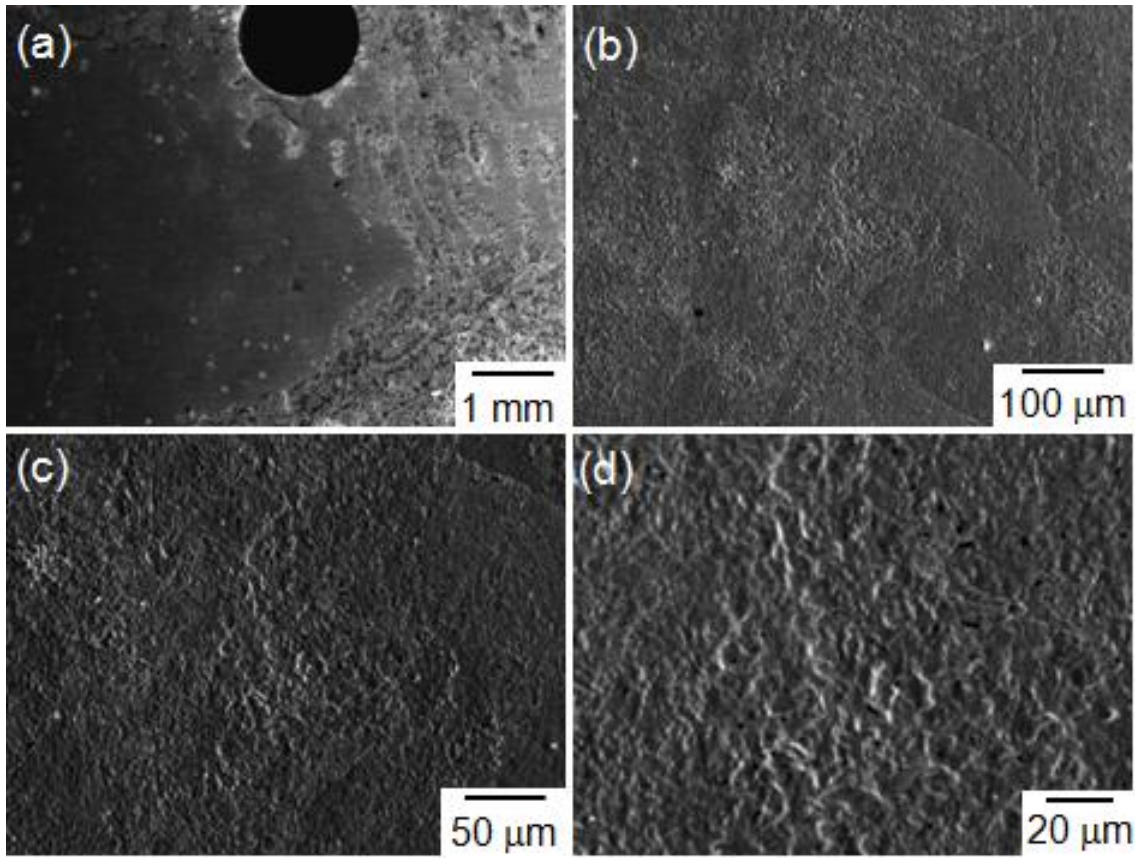


Fig. 3.21 SE images of surface of sample reduced for 960 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

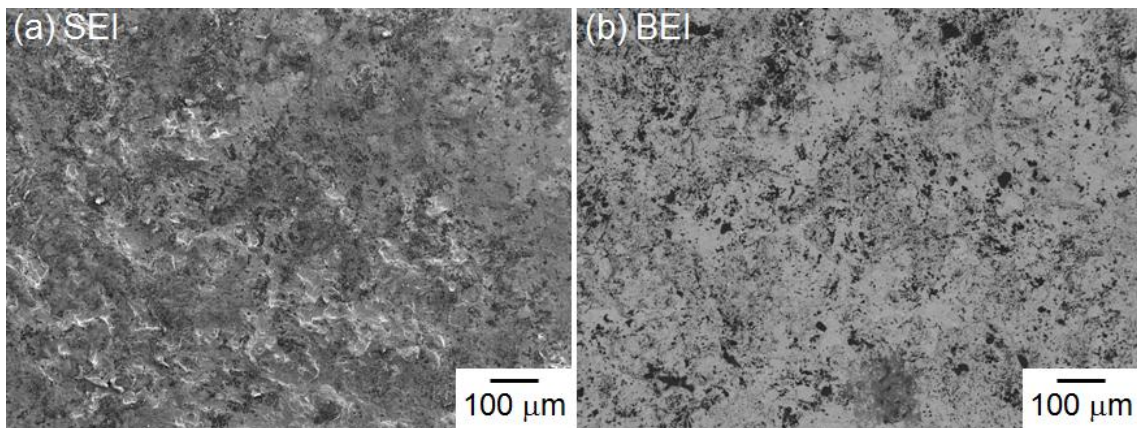


Fig. 3.22 SE and BE images of surface of sample reduced for 960 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

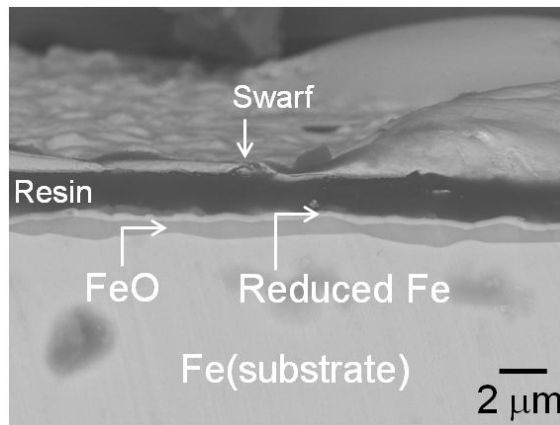


Fig. 3.23 BE image of cross section of sample reduced for 240 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

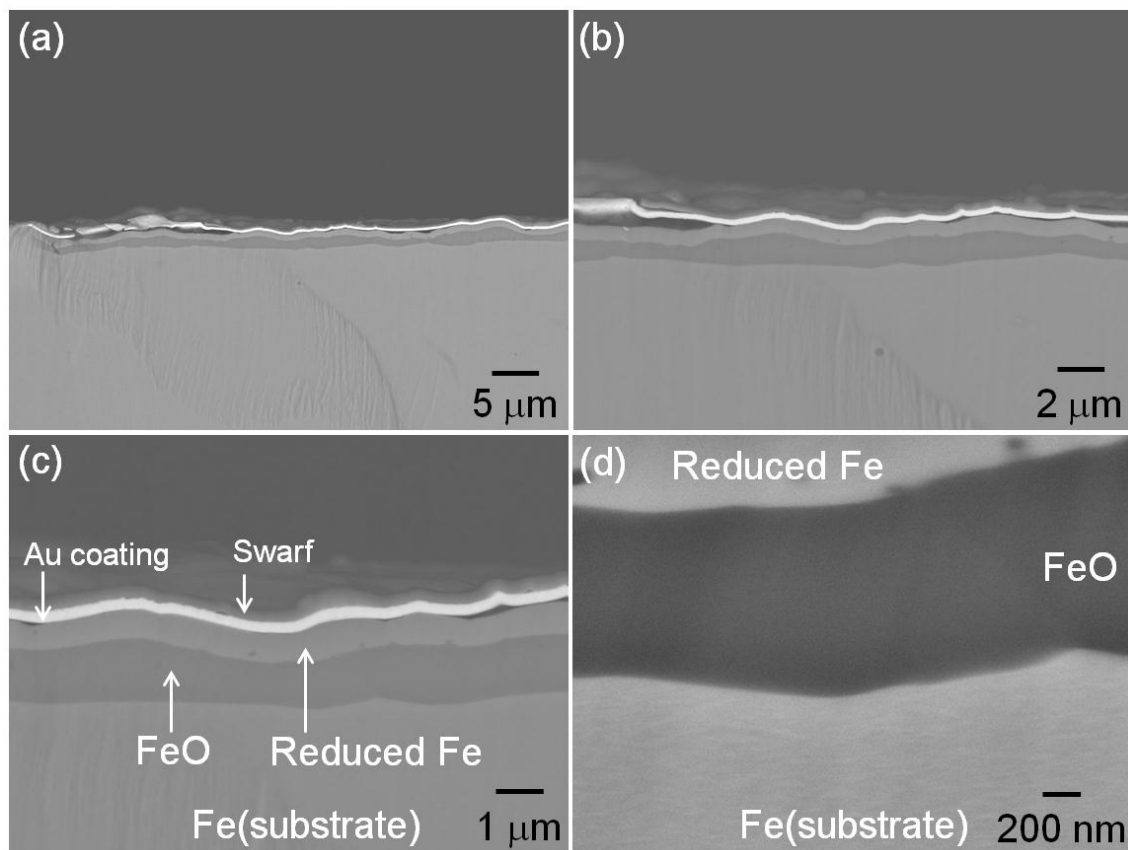
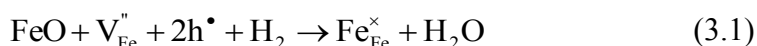


Fig. 3.24 BE images of cross section of sample reduced for 960 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixture.

3.4 考察

3.4.1 FeO 表面における還元鉄の形成機構

Ar-5%H₂-0.6%H₂O および Ar-20%H₂-0.6%H₂O の両雰囲気において、FeO 表面で緻密な還元鉄が形成した。Hayashi と Iguchi^[12,13]は、FeO 表面における還元鉄の形成機構を示している。Fig. 3.25 に、FeO の還元過程を断面から見た場合の模式図を示す。まず、雰囲気中の H₂ と FeO が以下の反応を起こし、表面の FeO が消失し、Fe イオンが生じる(Fig. 3.25(a)).



ここで、V_{Fe}'' は FeO 中の Fe イオン空孔、h[•] は正孔、Fe_{Fe}[×] は FeO 中の Fe イオンの正規位置にある Fe イオンを表す。(3.1)式の反応が進行すると、FeO 表面における Fe イオン濃度が増加する。下地鉄/FeO 界面では Fe の活量は 1 であるため、FeO 表面から下地鉄へ Fe イオンが拡散する。この Fe イオンは下地鉄/FeO 界面で還元鉄を形成するが、詳細は次項で述べる。還元反応が進行し、FeO 表面における Fe イオンの濃度が鉄核の生成する臨界過飽和度に達すると、FeO 表面の欠陥部分や不純物のある部分で還元鉄が生成する(Fig. 3.25(b))。更に、還元が進行すると、過飽和になっている Fe イオンは、表面の還元鉄へ拡散して還元鉄を成長させるとともに、新たな還元鉄の形成させる(Fig. 3.25(c))。

Fig. 3.18(b)に示したように、還元の進行に伴って還元鉄は円形を維持して成長し、複数の還元鉄が合体すること事で、連続的な還元鉄層を形成していた。Pluschkell ら^[14]は、FeO を 650~850 °Cにおいて水素雰囲気中で還元した際に、還元鉄の核が FeO 表面で同心円上に成長することを報告している。Ar-5%H₂-0.6%H₂O 雰囲気中で 120 s 還元した際に形成した還元鉄の径は 100~150

μm であり, $\text{Ar-20\%H}_2\text{-0.6\%H}_2\text{O}$ で 120 s 還元した場合の還元鉄の直径(50 μm 程度)よりも大きい. (3.1)式より, 雰囲気の水素濃度が低いと, FeO の還元速度は小さくなる. 還元速度が小さい場合, FeO 表面で過飽和になっている Fe イオンは, 新たな還元鉄の形成に必要な臨界過飽和度に達する前に, 既存の還元鉄へ拡散し, 還元鉄を成長させる. そのため, $\text{Ar-5\%H}_2\text{-0.6\%H}_2\text{O}$ 雰囲気では $\text{Ar-20\%H}_2\text{-0.6\%H}_2\text{O}$ 雰囲気に比べて, 還元鉄の直径が大きくなったものと考えられる.

Fig. 3.5 に示した酸化後の試料表面では, 直径が 100~200 μm の領域毎に, 表面の組織形態が異なっていた. Fig. 3.6 に示した酸化後の試料断面では, 下地鉄の結晶粒径は 50~200 μm 程度であった. 坂田ら^[15]は, Fe 単結晶の高温酸化により形成した FeO 皮膜の結晶方位について調査し, 鉄の(001)面上に FeO の(001)面が形成することを報告している. その他の結晶方位関係は明らかでないが, 鉄上に形成した FeO の結晶方位は, 下地鉄の結晶方位に影響されると考えられる. 井口ら^[13]は, FeO の還元における鉄核の生成の臨界過飽和度は, ウスタイト表面の面指数に依存すると述べている. Fig. 3.18 において, 還元鉄の形成が速い領域と遅い領域の境界は, 下地鉄の結晶粒界を反映したものと考えられる. また, Fig. 3.18(b)の下側には, 還元鉄の形成・成長が遅い領域どうしの境界において, 還元鉄が形成していた. この部分は結晶方位の異なる FeO どうしの境界になっているので, 格子歪みが大きく, 優先核生成サイトになったものと考えられる. そして, 還元鉄の形成・成長が遅い領域は臨界過飽和度が高いため, この領域表面の過飽和の Fe イオンは, 結晶方位の異なる FeO どうしの境界における, 鉄核の成長に寄与したものと考えられる.

Fig. 3.19(b)に示した傷の周囲では, 還元鉄の形成が顕著であった. Moujahid ら^[16]は, 傷の部分においてウイスキー状の還元鉄が高密度に形成したことを報

告している. 本研究で見られた還元鉄はウイスキー状ではなかったが, 傷のある部分では還元鉄が生成しやすい点は一致していた.

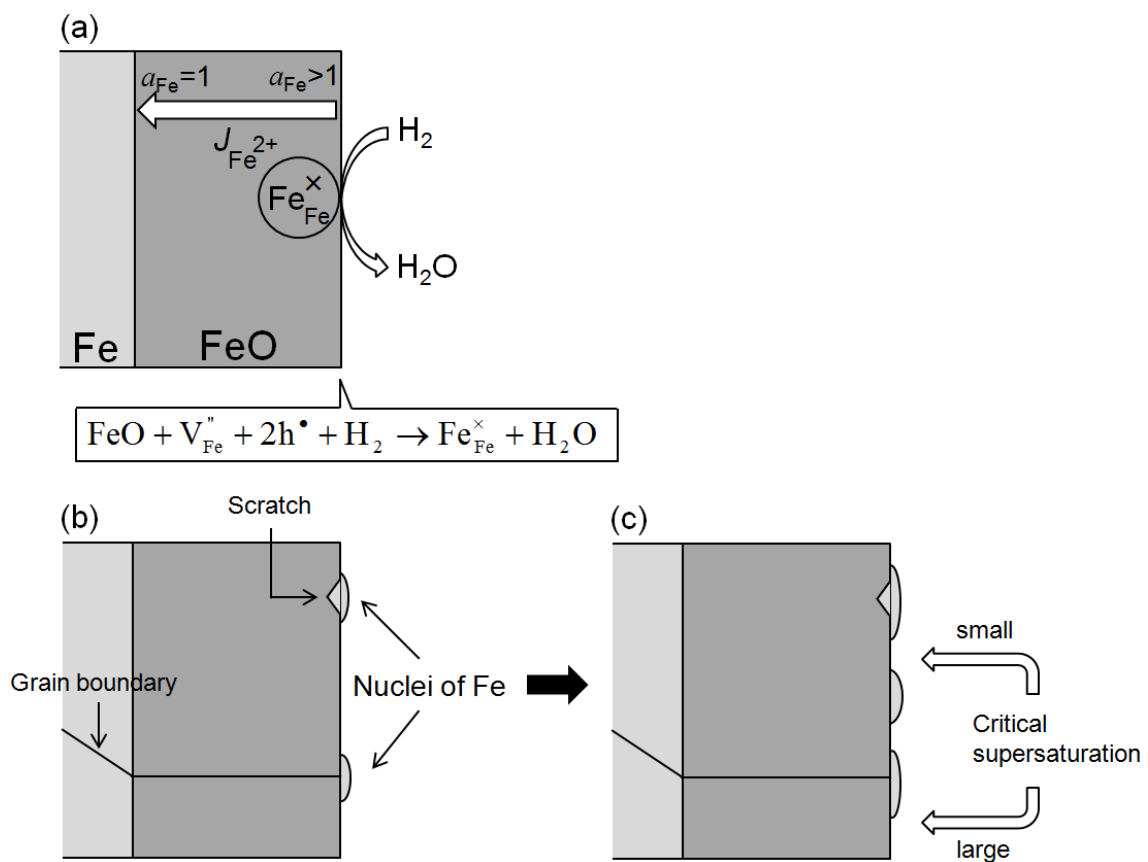


Fig. 3.25 Schematic illustration of reduction of FeO.

(a) reduction reaction of FeO by hydrogen (b) nucleation of reduced Fe on the surface of FeO, and (c) growth of reduced Fe on the surface of FeO.

3.4.2 還元鉄の形成に及ぼす，還元雰囲気中の H₂ 濃度の影響

Fig. 3.14, Fig. 3.23, および Fig. 3.24 に示した断面写真から測定した，FeO 表面に形成した還元鉄の厚さはいずれも，重量減少量から見積った還元鉄の厚さよりも小さい．これは，下地鉄/FeO 界面における還元鉄の形成を示唆している．しかし，断面の組織観察からは，この還元鉄の形成は判断できなかった．

Fig. 3.26 に，還元鉄が FeO 表面で形成する場合と，下地鉄/FeO 界面で形成する場合の，還元の進行過程の模式図をそれぞれ示す．Fig. 3.26 には，還元鉄が FeO 表面で形成する場合と，下地鉄/FeO 界面で形成する場合における，還元時の重量変化量と FeO 表面における還元鉄の被覆率の関係を併せて示す．FeO 表面で還元鉄が形成する場合，FeO 表面において還元鉄が形成し(Fig. 3.26(a-1))，還元鉄が FeO 表面を覆い尽くした後は，還元鉄中の酸素の拡散により還元鉄の形成が進行する(Fig. 3.26(a-2))．還元鉄の被覆率は還元の初期段階で 1 になり，その後は還元鉄の被覆率が 1 のまま還元重量のみが減少し，還元が完了する(Fig. 3.26(a-3)および(a-4))．一方，下地鉄/FeO 界面で還元鉄の形成が起こる場合，FeO 表面の過飽和になっている Fe イオンが，Fe の活量が 1 である下地鉄/FeO 界面に拡散する(Fig. 3.26(b-1))．還元の進行に伴って下地鉄/FeO 界面における還元鉄の形成が進行する(Fig. 3.26(b-2))．還元により重量は減少するが，FeO 表面における還元鉄の被覆率がゼロの状態では，還元が進行する．最終的に還元鉄が表面に形成し，還元が完了する(Fig. 3.26(b-3)および(b-4))．

還元雰囲気中の水素濃度の違いにより，還元鉄の形成が下地鉄/FeO 界面と FeO 表面のどちらで起こるかを判断するために，還元後の試料表面の還元鉄の被覆率を測定した．まず，各試料表面において，加速電圧 5 kV で反射電子像を撮影した．Fig. 3.27 から Fig. 3.30 に，Ar-5%H₂-0.6%H₂O 雰囲気および Ar-20%H₂-0.6%H₂O 雰囲気において，120 s および 960 s 還元した試料の反射電子

像を示す。還元鉄が形成している部分は、コントラストで明るい部分である。この反射電子像にトレーシングペーパーを被せ、還元鉄の被覆率を測定した。Table 3.1 に、各写真から求めた還元鉄の被覆率を示す。Fig. 3.31 に、還元鉄の被覆率の経時変化を示す。Ar-20% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気では、120 s の還元で表面の 0.83 が還元鉄に覆われており、還元初期において FeO の多くが還元鉄で覆われた。960 s の還元で 0.96 が還元鉄に覆われた。一方、Ar-5% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気では、120 s の還元で表面の被覆率は 0.08 であるが、960 s の還元で 0.98 が還元鉄で覆われた。Fig. 3.32 に、還元による重量変化量と FeO 表面における還元鉄の被覆率の関係を示す。Ar-5% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気における変化は、Ar-20% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気における変化に比べて、重量変化量が小さい時に、表面での被覆率が 0 に近い挙動を示した。これは、下地鉄/FeO 界面における還元鉄の形成が、低い水素濃度で起こり易いことを表している。Fig. 3.26 に示したように、還元鉄が下地鉄/FeO 界面で進行する場合には、表面で過飽和になった Fe イオンが、下地鉄/FeO 界面へ拡散することで還元が進行する。しかし、還元速度が速い場合、FeO 表面における Fe イオン濃度が臨界過飽和度に達し、FeO の表面における還元鉄の形成が起こり易い。そのため、Ar-5% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気では、Ar-20% H_2 -0.6% H_2O 雰囲気に比べて、下地鉄/FeO 界面における還元鉄の形成が起こり易かったものと考えられる。

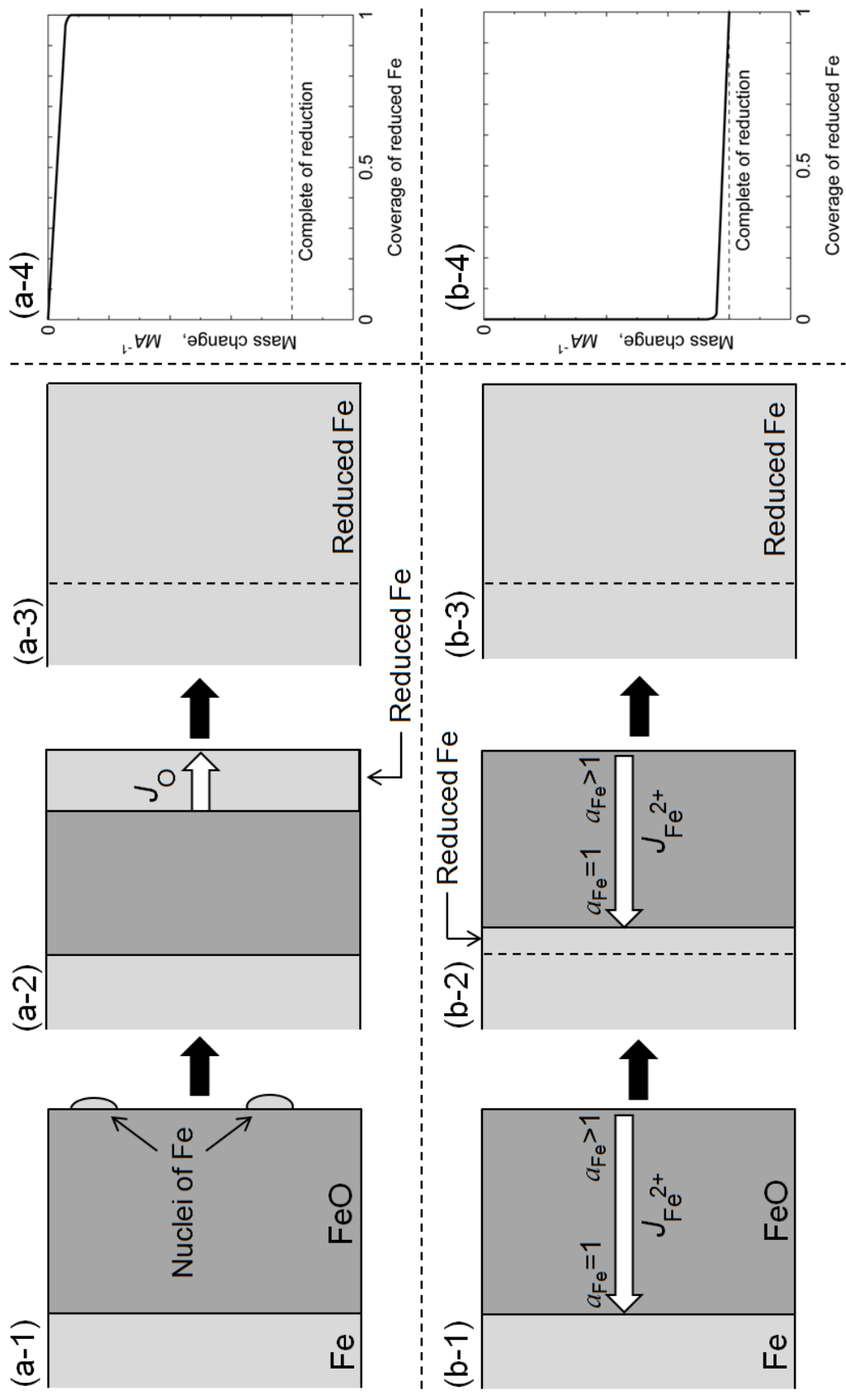
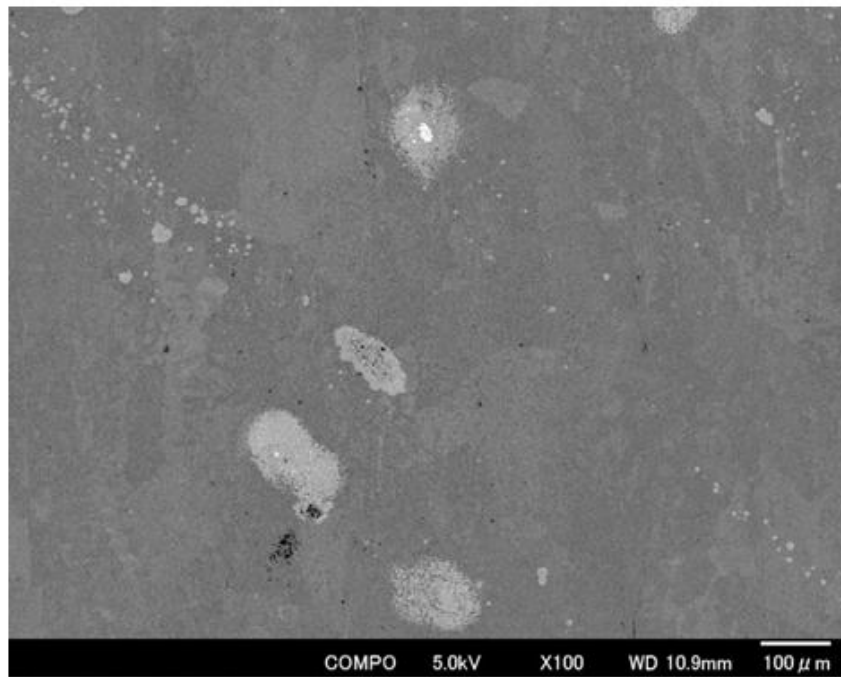


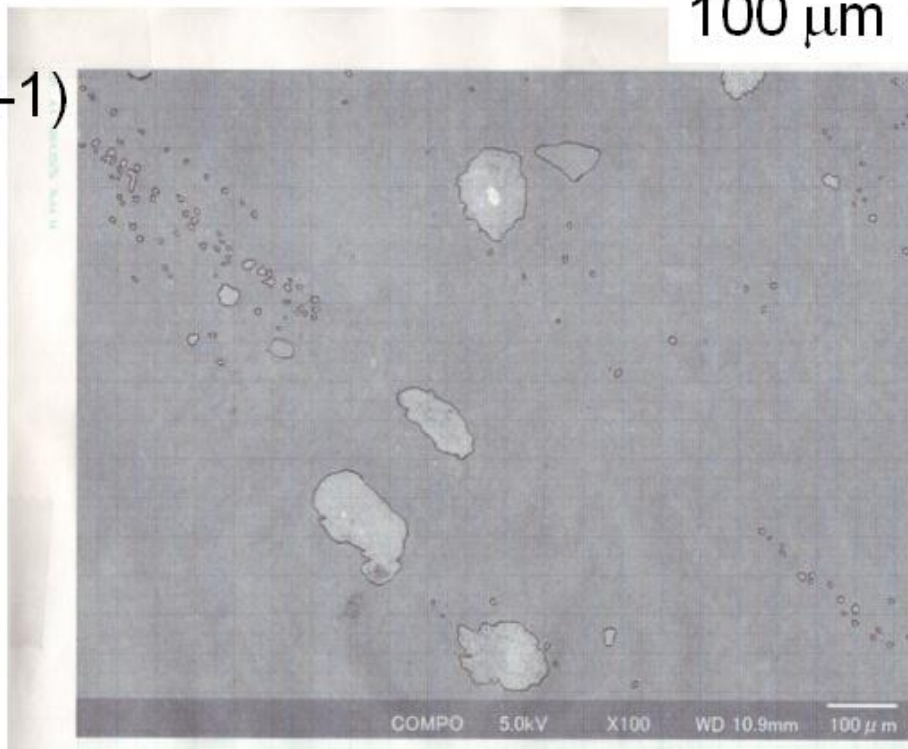
Fig. 3.26 Schematic illustration of formation of reduced Fe and relation between mass change in reduction and coverage of Fe (a)formation of Fe at surface of FeO and (b)formation of Fe at substrate/FeO interface.

(a-1)

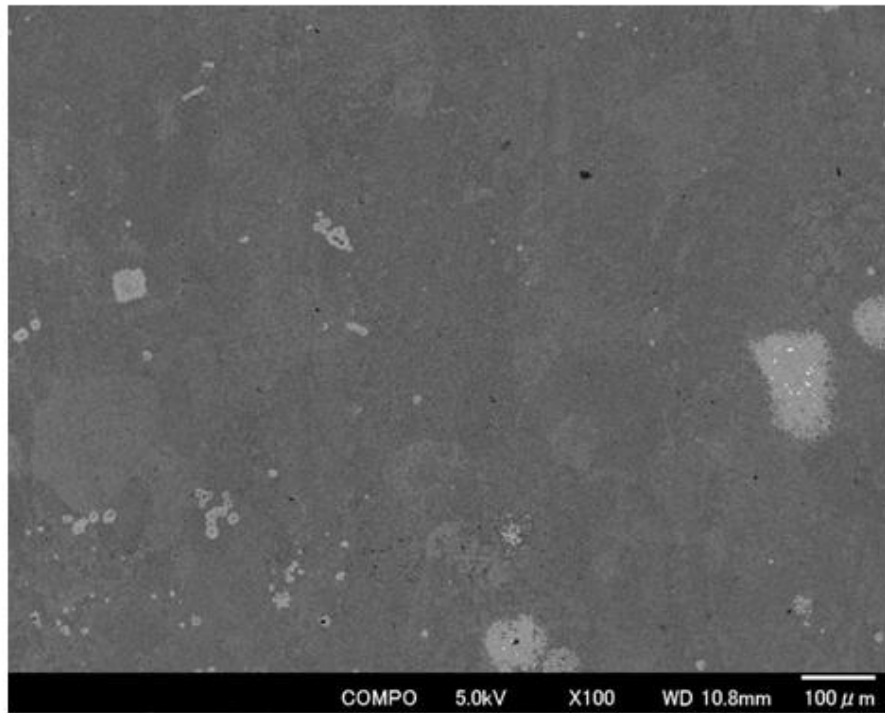


100 μm

(b-1)

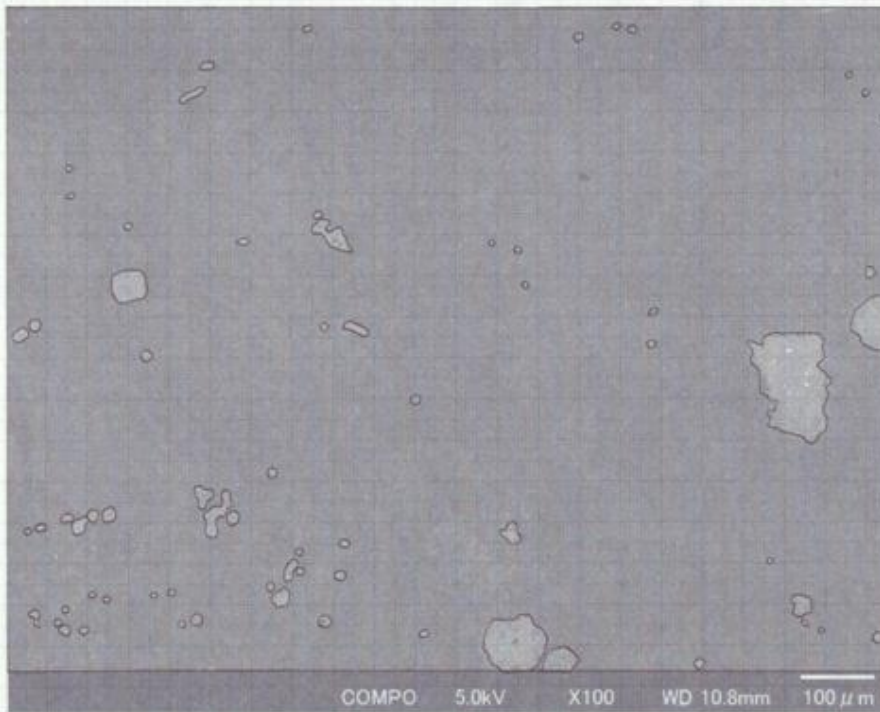


(a-2)

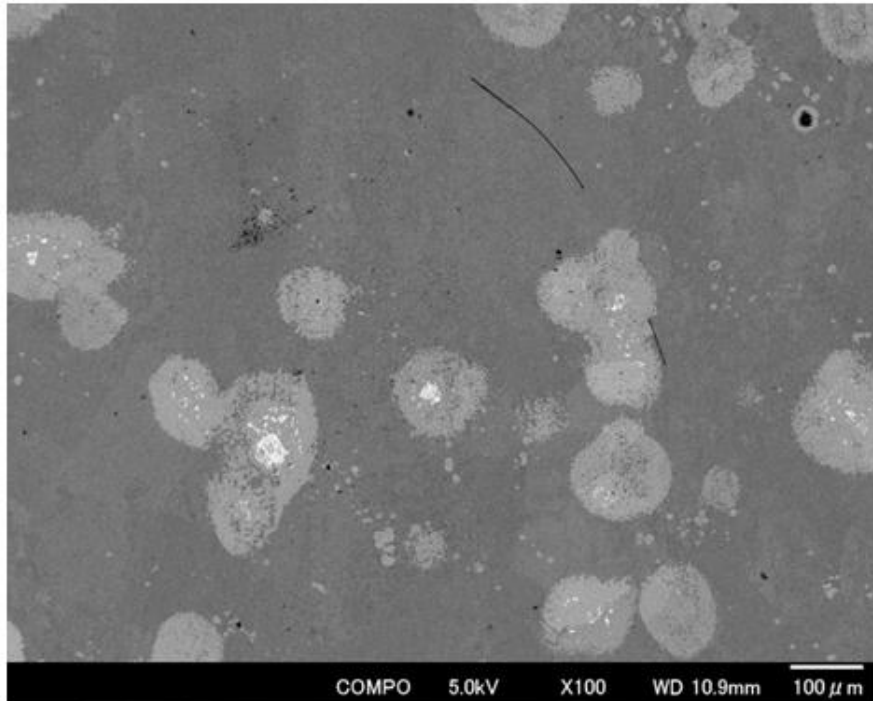


100 μm

(b-2)



(a-3)



100 μm

(b-3)

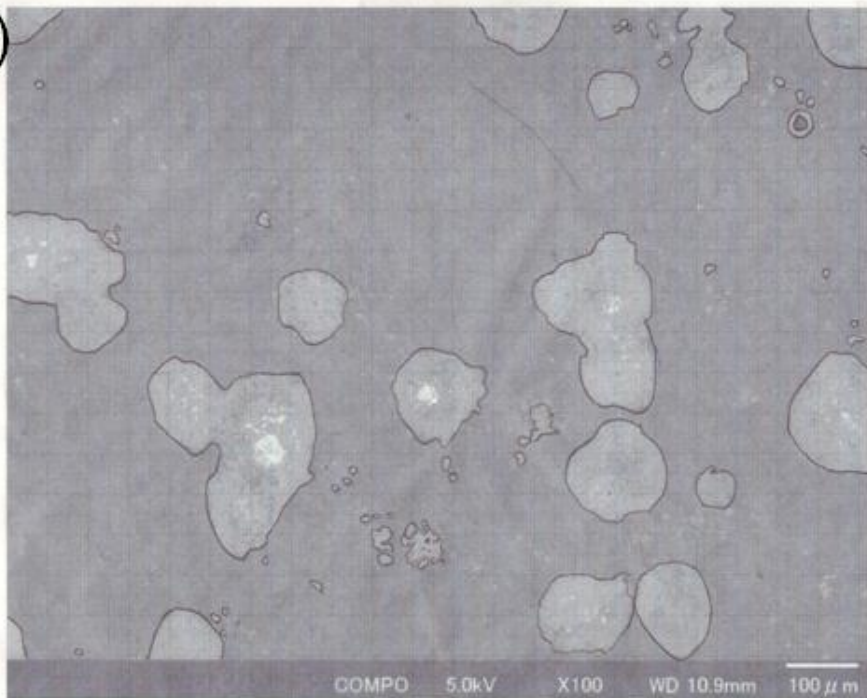


Fig. 3.27 Images of surface of reduced FeO for 120 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixtures. (a) BE images (b) for measurement of coverage of reduced Fe.

(a-1)



200 μm

(b-1)



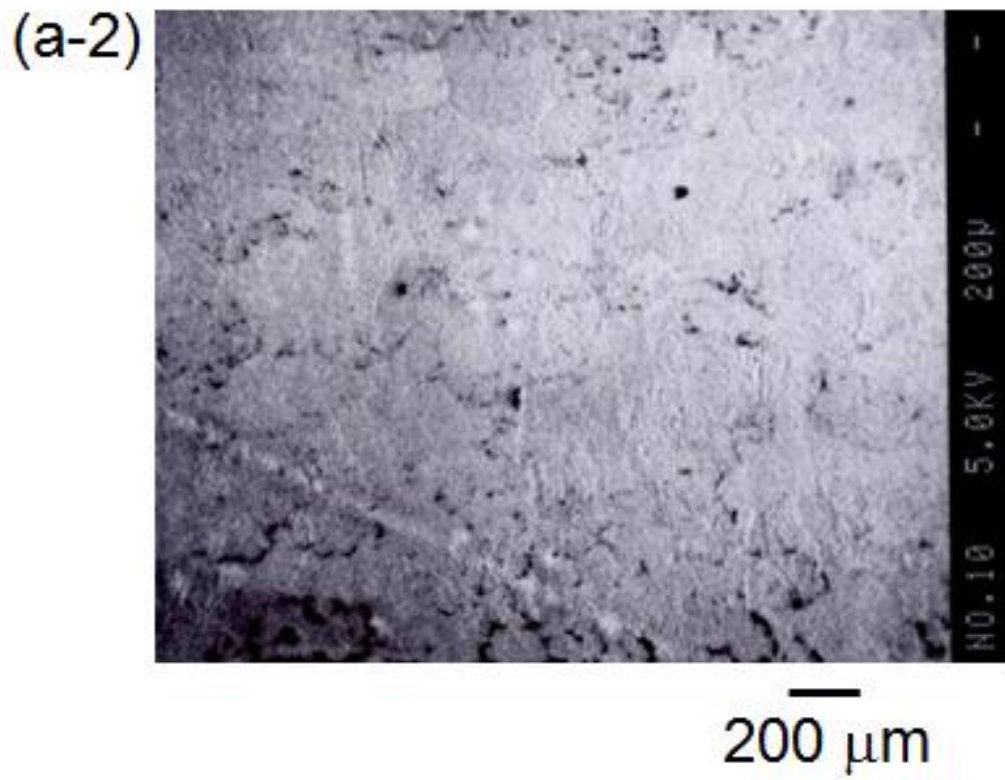


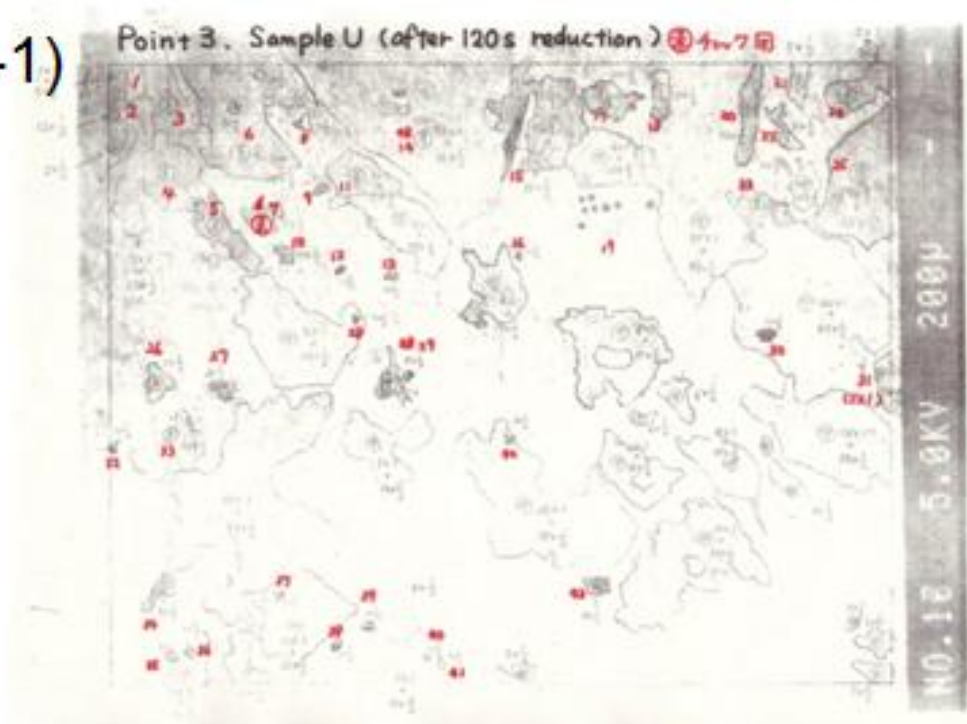
Fig. 3.28 Images of surface of reduced FeO for 960 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixtures. (a) BE images (b) for measurement of coverage of reduced Fe.

(a-1)

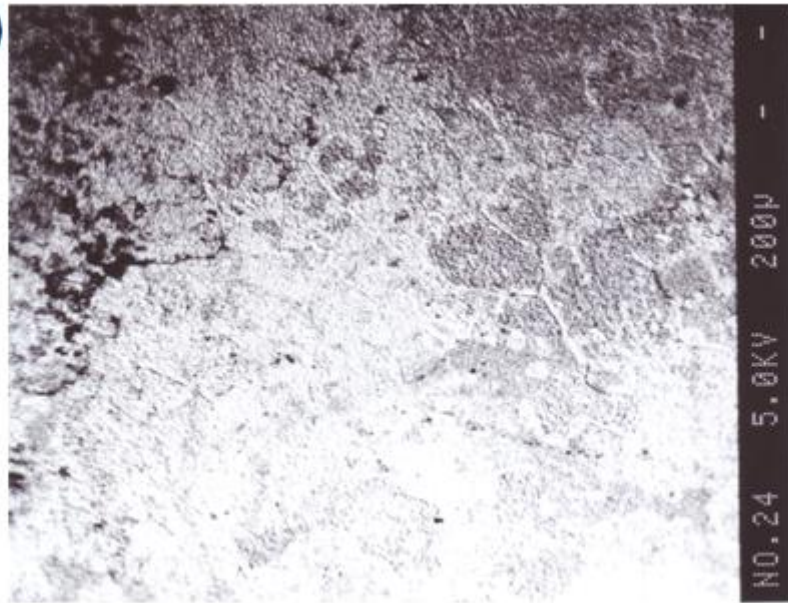


200 μm

(b-1)



(a-2)

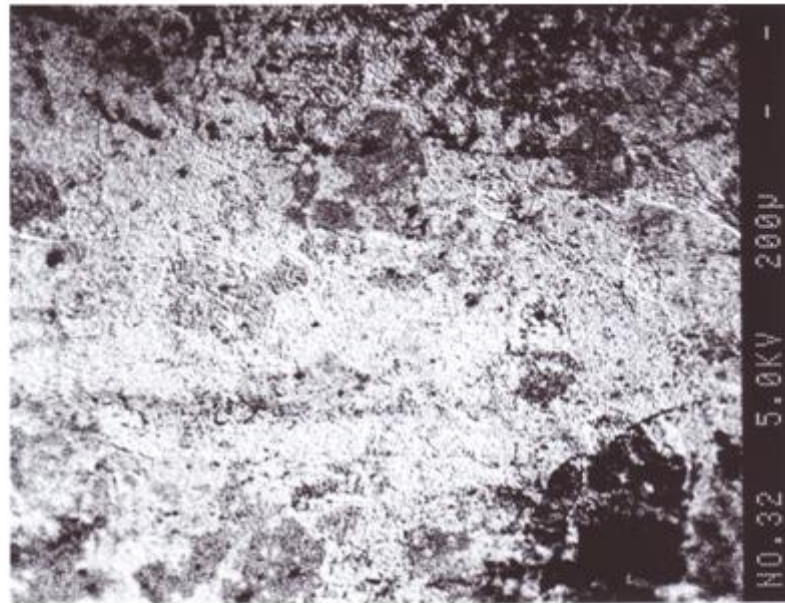


200 μm

(b-2)



(a-3)



200 μm

(b-3)

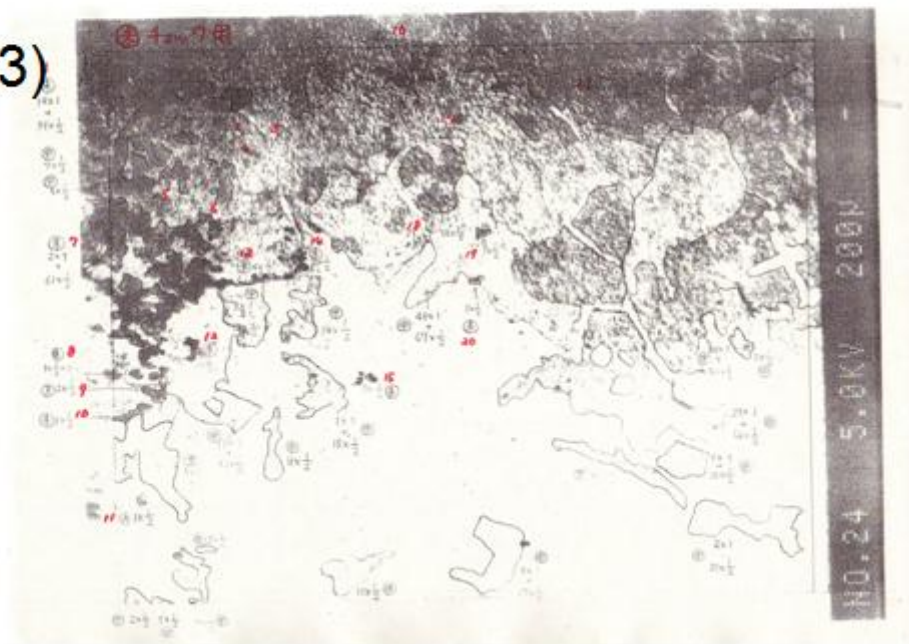


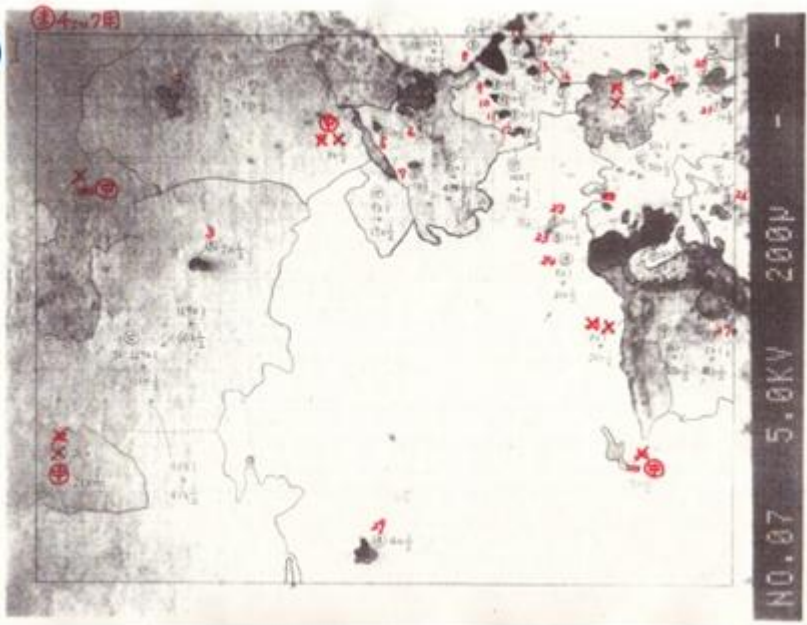
Fig. 3.29 Images of surface of reduced FeO for 120 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixtures. (a) BE images (b) for measurement of coverage of reduced Fe.

(a-1)



200 μm

(b-1)



(a-2)



200 μm

(b-2)



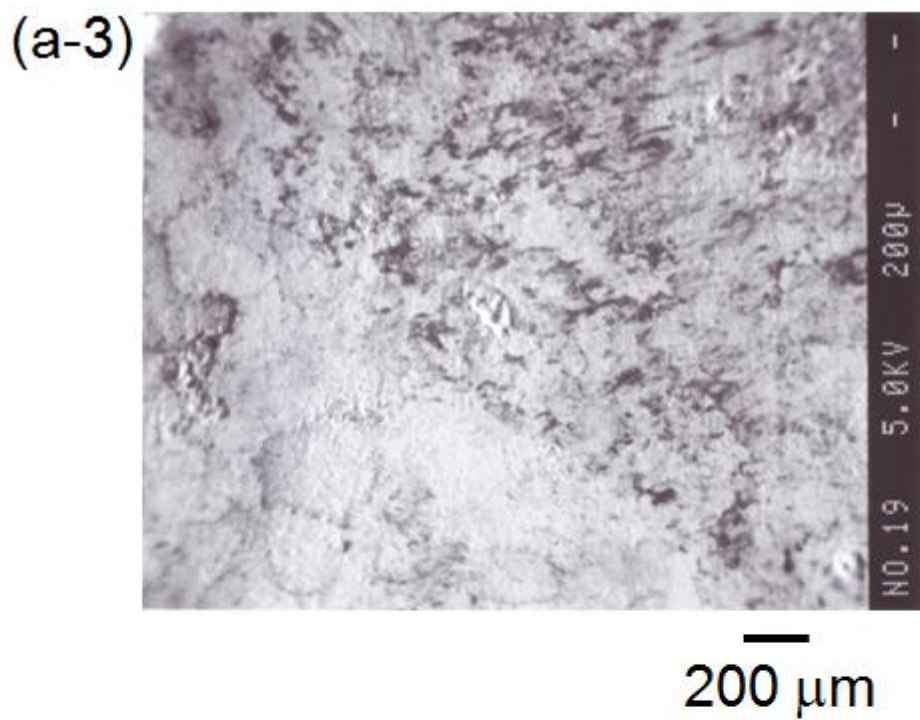


Fig. 3.30 Images of surface of the reduced FeO for 960 s in Ar-20% H_2 -0.6% H_2O gas mixtures. (a) BE images (b) for measurement of coverage of reduced Fe.

Table 3.1 Coverage of reduced Fe

| Ar-5% H_2 -0.6% H_2O | | | |
|--------------------------|--------|----------|---------|
| Time, t/s | | Coverage | Average |
| 120 | Point1 | 0.05 | 0.08 |
| | Point2 | 0.04 | |
| | Point3 | 0.16 | |
| 960 | Point1 | 0.995 | 0.98 |
| | Point2 | 0.97 | |

| Ar-20% H_2 -0.6% H_2O | | | |
|---------------------------|--------|----------|---------|
| Time, t/s | | Coverage | Average |
| 120 | Point1 | 0.84 | 0.83 |
| | Point2 | 0.87 | |
| | Point3 | 0.78 | |
| 960 | Point1 | 0.97 | 0.96 |
| | Point2 | 0.99 | |
| | Point3 | 0.92 | |

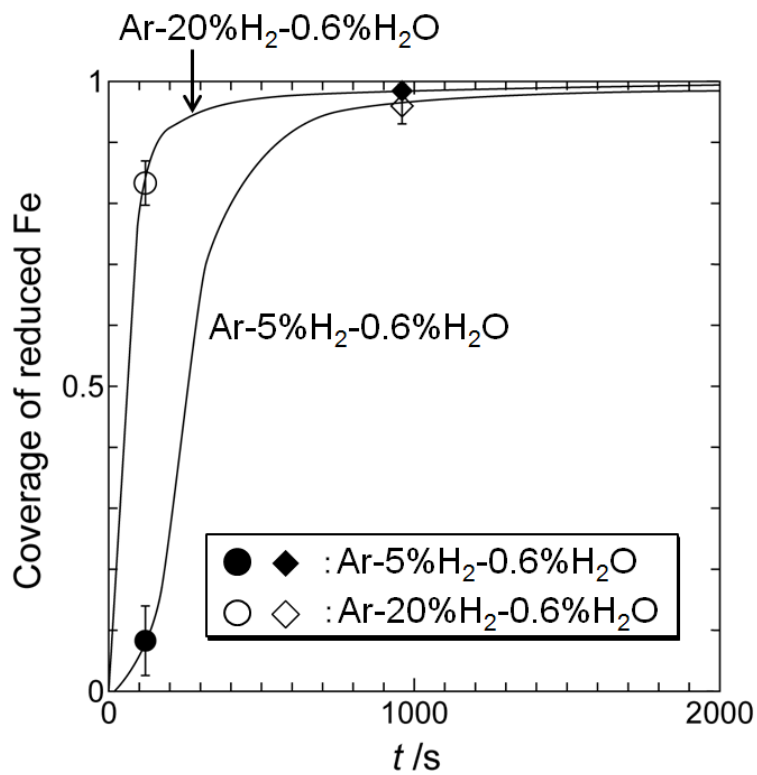


Figure 3.31 Coverage of reduced Fe as a function of reduction time.

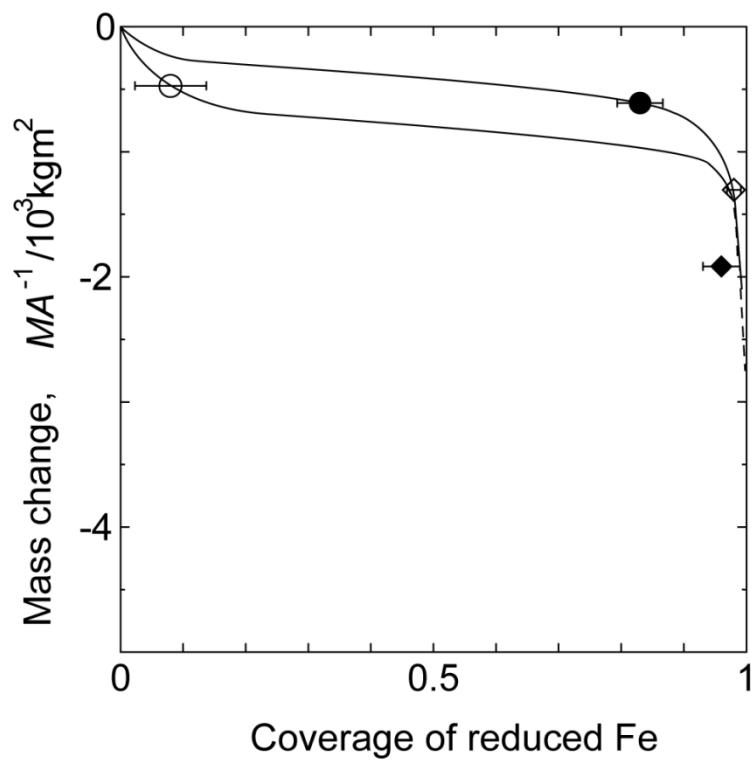


Figure 3.32 Relation between mass change in reduction and coverage of Fe.

3.5 結言

連続溶融めっきプロセスにおける還元工程の条件において、FeO 皮膜を還元した際の還元鉄の形成機構を明らかにすることを目的に、純鉄の酸化により形成させた FeO 皮膜を、1123 K、Ar-5%H₂-0.6%H₂O および Ar-20%H₂-0.6%H₂O 雰囲気中で還元した。両雰囲気において、緻密な還元鉄が FeO 表面に形成し、これらが成長・合体することで FeO 表面を被覆していくことを明らかにした。還元による重量減少量と、還元鉄の被覆率の関係から、下地鉄/FeO 界面における還元鉄の形成は、低い水素濃度の雰囲気において起こり易いことを明らかにした。

第 3 章の参考文献

- [1]Neil Birks, Gerald H. Meier and Frederick S. Pettit, Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, p85 (2006).
- [2]特許 3981068
- [3]特許 4718381
- [4]特開 2001-335909
- [5]特開 2007-31806
- [6]小野田守, 佐々木晃, 嶺浩紀, 徳田昌則, 東北大學選鑛製錬研究所彙報, **24**(1/2), pp91-103 (1969).
- [7]D. H. St. John and P. C. Hayes, *Metallurgical Transactions B*, **13B**, pp117-124 (1982).
- [8]D. H. St. John, S. P. Matthew and P. C. Hayes, *Metallurgical Transactions B*, **15B**, pp701-708 (1982).
- [9]S. El. Moujahid and A. Rist, *Metallurgical Transactions B*, **19B**, pp787-802 (1988).
- [10]徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康, 鉄と鋼, **56**(14), pp1899-1915 (1970).
- [11]O. H. Gellner and F. D. Richardson, *Nature*, **168**, pp23-24 (1951).
- [12]S. Hayashi and Y. Iguchi, *ISIJ International*, **29**(7), pp596-604 (1989).

[13]井口義章, 林昭二, 鉄と鋼, **79**(4), pp431-442 (1993).

[14]W. Pluschkell and H. Yoshikoshi, *Archiv für das Eisenhüttenwesen.*, **41**, pp715-721 (1970).

[15]坂田君子, 本間一広, 小川一行, 渡辺 治, 新居和嘉, 日本金属学会誌, **49**(7), pp540-546 (1985).

[16]S. El. Moujahid and A. Rist, *Metallurgical Transactions B*, **19B**, pp787-802 (1988).

第 4 章

973 K における Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度

4.1 緒言

第 1 章では、Al-Mg-Si 系合金めっきは亜鉛めっきに替わる新たな表面処理方法として有望であると述べた。この合金は、Al の優れた耐食性に加え、Mg による高い犠牲防食性を有する。しかし、Mg を含む粗大な化合物が晶出すると、その化合物が優先溶解することで不均一腐食が起こる。不均一腐食を抑制するためには、Mg を含む化合物が微細に分散しためっき層を得る必要がある。Fig. 4.1 に、Al-Mg-Si 3 元系液相線図^[1]を示す。Al-8.2 mass%Mg-4.8 mass%Si 合金は、Al と Mg₂Si の擬二元系共晶組成に当たる。この合金の凝固組織は、Mg₂Si が微細に分散した共晶組織を呈するため、Al-Mg-Si 系合金めっき材として適していると考えられる。

Al-Mg-Si 系合金めっき鋼板は連続溶融めっきプロセスで生産されることが想定されている。連続溶融めっきプロセスは、鋼板の熱処理工程とめっき工程を連続して行うことによる高い生産性を特徴としている。従来の連続溶融亜鉛めっきプロセスでは、鋼板は約 700 °C~900 °C の焼鈍工程を経た後に、420 °C~450 °C の亜鉛浴でめっきされる。水流^[2]は Al 合金の融点が Zn の融点よりも高いことを利用し、めっきと高強度鋼板の熱処理プロセスを一体化し、工程を単

純化させることを提案している. Fig. 4.2 に, 連続溶融 Al 合金めっきプロセスの設計例と, 従来の連続溶融 Zn めっきプロセスの各工程における作業温度を比較した模式図を示す. Al-Mg-Si 系合金を用いた連続溶融めっきプロセスでは, めっき後に鋼板を急冷することで, マルテンサイト変態およびオーステナイト残留処理による鋼板の組織制御だけではなく, めっき層の凝固組織の微細化を狙っている. このようなプロセス設計の観点から, めっき浴の温度は 973 K(700 °C) 程度が想定されている.

連続溶融めっきプロセスでは, 鋼板がめっき浴中に連続的に浸漬されるため, 鋼板からめっき浴への Fe の溶出が常時起こり, めっき浴は Fe が飽和した状態にあると考えられる. 実操業で作製されためっき鋼板の凝固組織は, Fe が飽和しためっき浴の凝固組織を呈する. この凝固組織を把握するためには, めっき浴中の Fe の溶解度を明らかにする必要がある. 鋼板に Al-Mg-Si 系合金めっきを施すと, 鋼板とめっき浴とが反応し, 鋼板側から Fe_2Al_5 , FeAl_3 の 2 層から成る金属間化合物層が形成する^[3]. めっき時間は数秒であるため, 金属間化合物層の形成反応は界面反応の初期段階であり, 反応速度は非常に大きいと考えられる. そのため, 鋼板近傍では濃度境界層が形成し, めっき浴組成はめっき浴全体の組成とは異なることが予想される. 多成分系では, Fe の溶解度は他の元素の濃度に影響されるため, その影響を定量的に明らかにする必要がある. また, Fe が飽和しためっき浴と平衡する固相は, めっき後の冷却過程における初晶となるため, めっき層の凝固組織を知るためには, その固相と組成を明らかにすることが重要である.

Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度は, Al-Mg-Si-Fe 4 元系状態図上に示される. Fig. 4.3 に Phillips^[1]が報告している, 8 mass%Mg における Al-Mg-Si-Fe 4 元系等温液相線図を示す. Fig. 4.3 中に Al-8.2 mass%Mg-4.8 mass%Si 合金の組成を併せて示す. この合金中の Fe の溶解度は 973 K において約 2.5 mass%であり, FeAl_3

層と平衡することが示されている。しかし、Phillips は FeAl_3 層が初晶領域の液相線は、以前の Al-Si-Fe 3 元系状態図における FeAl_3 が初晶領域の液相線^[4]と一致しないと述べており、Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度は明らかではない。また、 FeAl_3 の組成についても明らかではない

本研究では、973 K における Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度を、共存する元素の濃度の関数として定量的に明らかにすることを目的とする。また、Fe が飽和した Al-Mg-Si 合金浴と平衡する固相とその組成を明らかにすることを目的とする。

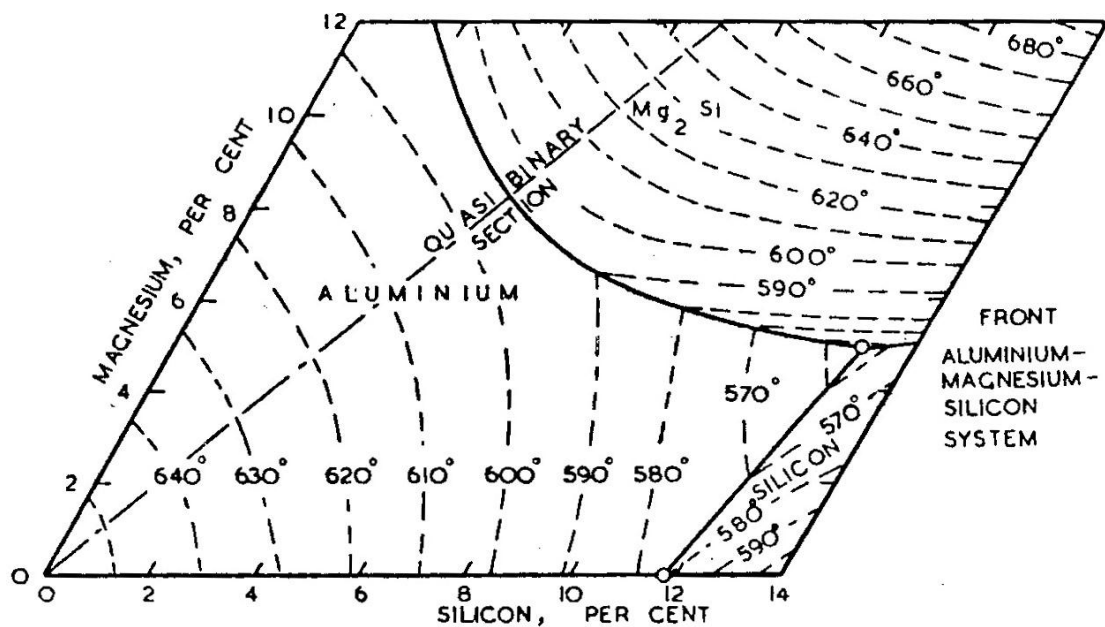


Fig. 4.1 Liquidus surface of Al-Mg-Si ternary system^[1].

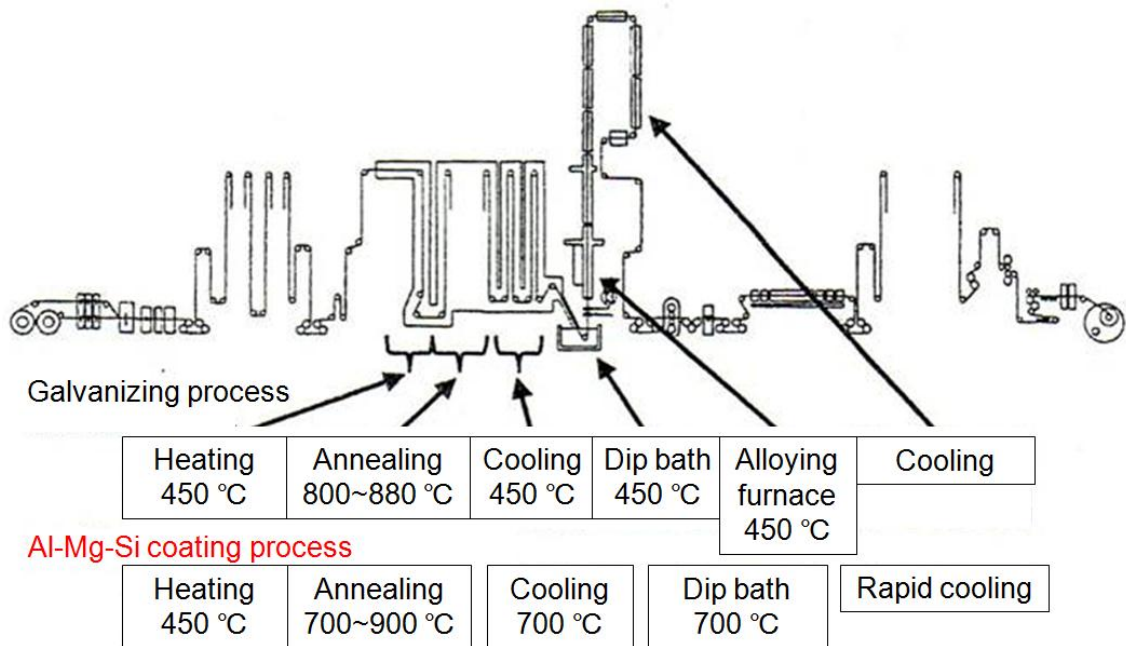


Fig. 4.2 Comparison of continuous Al-Mg-Si coating process with conventional galvanizing process^[1].

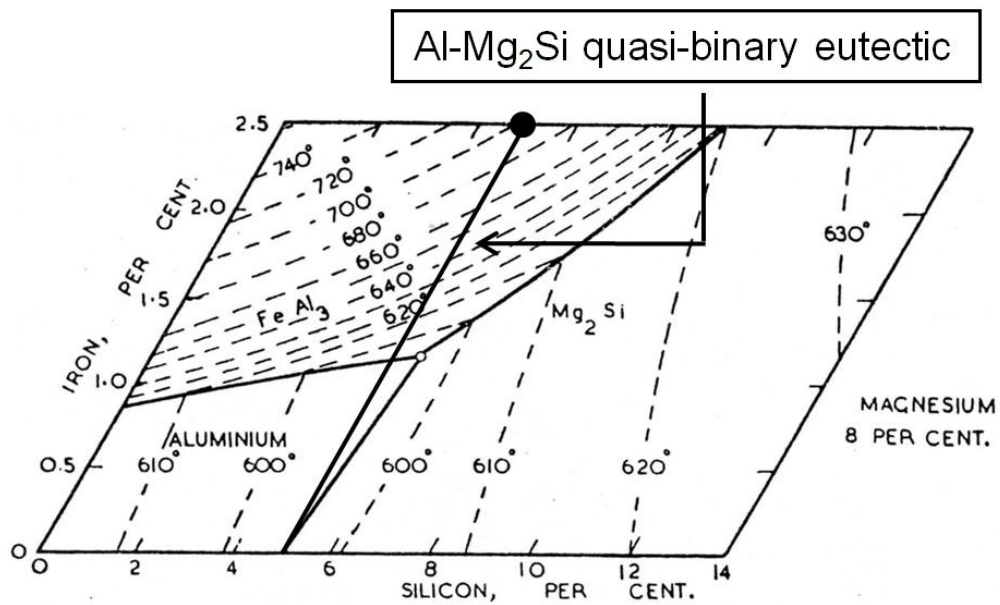


Fig. 4.3 Liquidus surface of Al-Si-Fe-8 mass%Mg quaternary system^[3].

4.2 実験方法

4.2.1 試料

本研究では, Mg および Si の濃度を変えた 3 種類の Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度を求めた. 純鉄箔(ニラコ製, 純度 99.99%, 厚さ 0.1 mm)を Fe の供給源として用いた. Table 4.1 に本研究で用いた合金の組成と, 実験前の公称 Fe 濃度を示す.

Table 4.1 Summary of compositions of Al-Mg-Si alloys and nominal Fe concentrations

| Chemical composition of Al-Mg-Si alloy [mass%] | | | Nominal concentration of Fe |
|--|------|------|-----------------------------|
| Al | Mg | Si | [mass%] |
| | | | 1.05 |
| | | | 3.04 |
| Bal. | 8.55 | 4.85 | 5.04 |
| | | | 15.00 |
| | | | 3.00 |
| Bal. | 8.1 | 2.1 | 5.00 |
| | | | |
| Bal. | 3.53 | 2.00 | 5.00 |

4.2.2 実験方法

Fig. 4.4 に実験装置の模式図を示す。Al-Mg-Si 合金 36.3 g と、各濃度に対応する重量の純鉄箔を MgO るつぼに入れ、電気炉の均熱帯に設置した。浴の酸化を抑制するために、石鹼膜流量計で校正した流量計を用いて、装置内部に Ar ガスを $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ の流量で流した。装置内部の雰囲気をも十分に置換した後に、電気炉の温度を 0.083 Ks^{-1} で昇温した。実験中、るつぼ底部の温度を、MgO 保護管中に挿入した K 型熱電対により連続的に測定した。昇温過程において、Al-Mg-Si 合金が融解した後、MgO 保護管を用いて浴の攪拌を行った。溶解度以上の Fe 濃度では平衡状態の達成に長時間を要すると考えられる。3 mass%以上の Fe 濃度を添加した実験では、まず溶解度の大きい 1023 K へ昇温し、3.6 ks 保持した。その後、浴の直上で予熱した MgO 管を用いて、浴の採取を行った。溶解度以上の Fe 濃度の実験では浴中に未溶解の Fe 系金属間化合物が存在する。この金属間化合物を浴の採取時に巻き込まないように、るつぼの底から 15 mm の位置で約 2 g の浴を吸引し、MgO 管を装置上部へ引き上げて冷却した。その後、温度を 973 K へ降温した。この時、浴の過冷却を防ぐために一度浴の攪拌を行った。温度が 973 K で安定後、3.6 ks 毎に 3 度、MgO 管により浴の採取を行った。その後、MgO るつぼを電気炉から取り出し、浴を空冷した。

本章では、MgO 管で採取した浴が凝固したものを「試料」、MgO るつぼ内で浴が凝固したものを「インゴット」と称する。

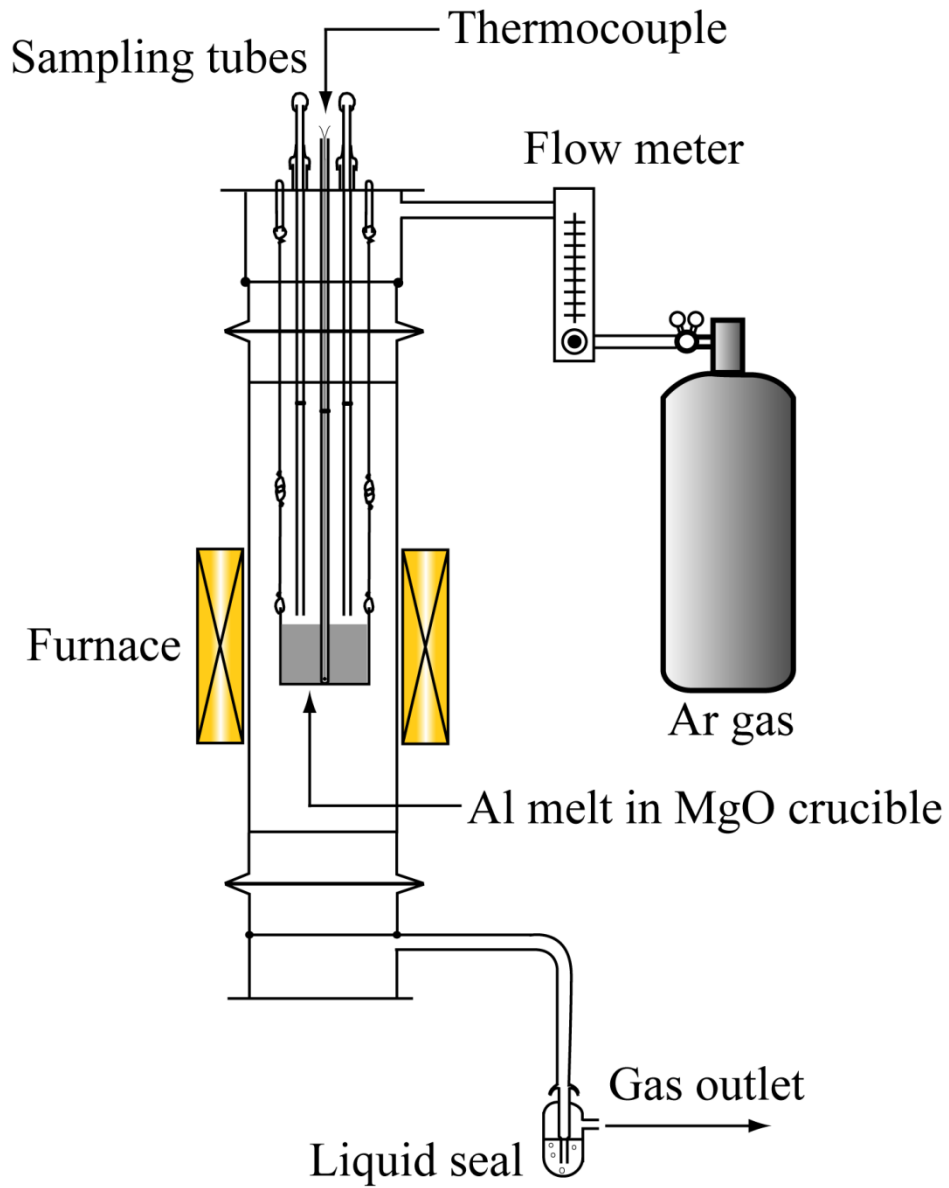


Fig. 4.4 Schematic illustration of experimental apparatus.

4.2.3 解析方法

試料の大きさは $\phi 4 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ である。この試料を樹脂埋めし、断面を作製した後に、#320-#2000の耐水研磨紙で研磨し、 $2 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面研磨をした。溶解度以上のFe濃度の実験では、浴中に未溶解のFe系金属間化合物が存在するが、これが試料中に混入するとFe濃度の測定結果を高くする。濃度の測定を行う前に、光学顕微鏡を用いて試料断面の組織観察を行った。試料の濃度測定には蛍光X線分析装置(XRF, Shimadzu LAB-CENTER XRF-1800)を用いた。試料は凝固による相分離をしているため、広範囲の平均的な濃度を測定するために、蛍光X線のビーム径を 3 mm とした。凝固によるひけ巣や、未溶解のFe系金属間化合物が混入した場所はXRFによる分析には適していない。これらの部分を除いた試料断面全域を覆うように、複数点の測定を行った。

実験後になるつぼ内で空冷したインゴットの大きさは $\phi 30 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ である。インゴットを高さ方向に切断し、断面を鏡面研磨した。断面の組織を光学顕微鏡により観察し、粗大な化合物の組成を電子線マイクロアナライザ(EPMA, Shimadzu EPMA-8705)による定量分析で求めた。また、インゴット底部の断面から 4 mm^2 のインゴット片を切り出し、#320-#2000の耐水研磨紙で研磨した後に、X線回折装置(XRD, Shimadzu LabX XRD-6100)を用いて相同定を行った。

4.3 実験結果

4.3.1 インゴット断面の組織と，固相の同定

Fig. 4.5 から Fig. 4.7 に，各インゴットの XRD 結果を示す．全てのインゴットにおいて，Al, Mg_2Si , $FeAl_3$ のピークが認められた．

Fig. 4.8(a)および(b)に，Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金に 1.05 mass%および 5.04 mass%の Fe を添加した実験における，インゴット断面の外観写真をそれぞれ示す．1.05 mass%Fe のインゴットには粗大な化合物は認められなかった．一方，5.04 mass%Fe のインゴットには，底部に粗大な化合物が認められた．Fig. 4.9 に，Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金に最大 15 mass%の Fe を添加した実験における，インゴット断面の底部における光学顕微鏡写真を示す．また，EPMA による固相の組成の分析結果を原子パーセントで併せて示す．Fig. 4.9(a)に示した，Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金のインゴットの組織には，コントラストで明るく見える Al と，Al および Mg_2Si の共晶組織が見られた．Fig. 4.9(b)に示した，1.05 mass%Fe を添加したインゴットの組織は，Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金と同様の組織を呈しており，一部に Mg_2Si が存在した．一方，3.04 mass%以上の Fe 濃度(Fig. 4.9(c)~(f))では，粗大な固相が認められた．コントラストで明るく見える固相は $FeAl_3$ であり，暗く見える固相は Mg_2Si であった． $FeAl_3$ には，2 at%程度の Si が固溶しており，Mg 濃度は 0.04 at%以下であった．

Fig. 4.8 および Fig. 4.9 に，Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si 合金および Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si 合金に最大 5 mass%の Fe を添加した実験における，インゴット断面の底部における光学顕微鏡写真を示す．また，EPMA による固相の組成の分析結果を原子パーセントで併せて示す．いずれのインゴットにおいて

も、コントラストで明るい粗大な固相が存在した。これらは、Si が約 0.5~0.9 at% 固溶した FeAl_3 であり、Mg 濃度は 0.02 at% 以下であった。

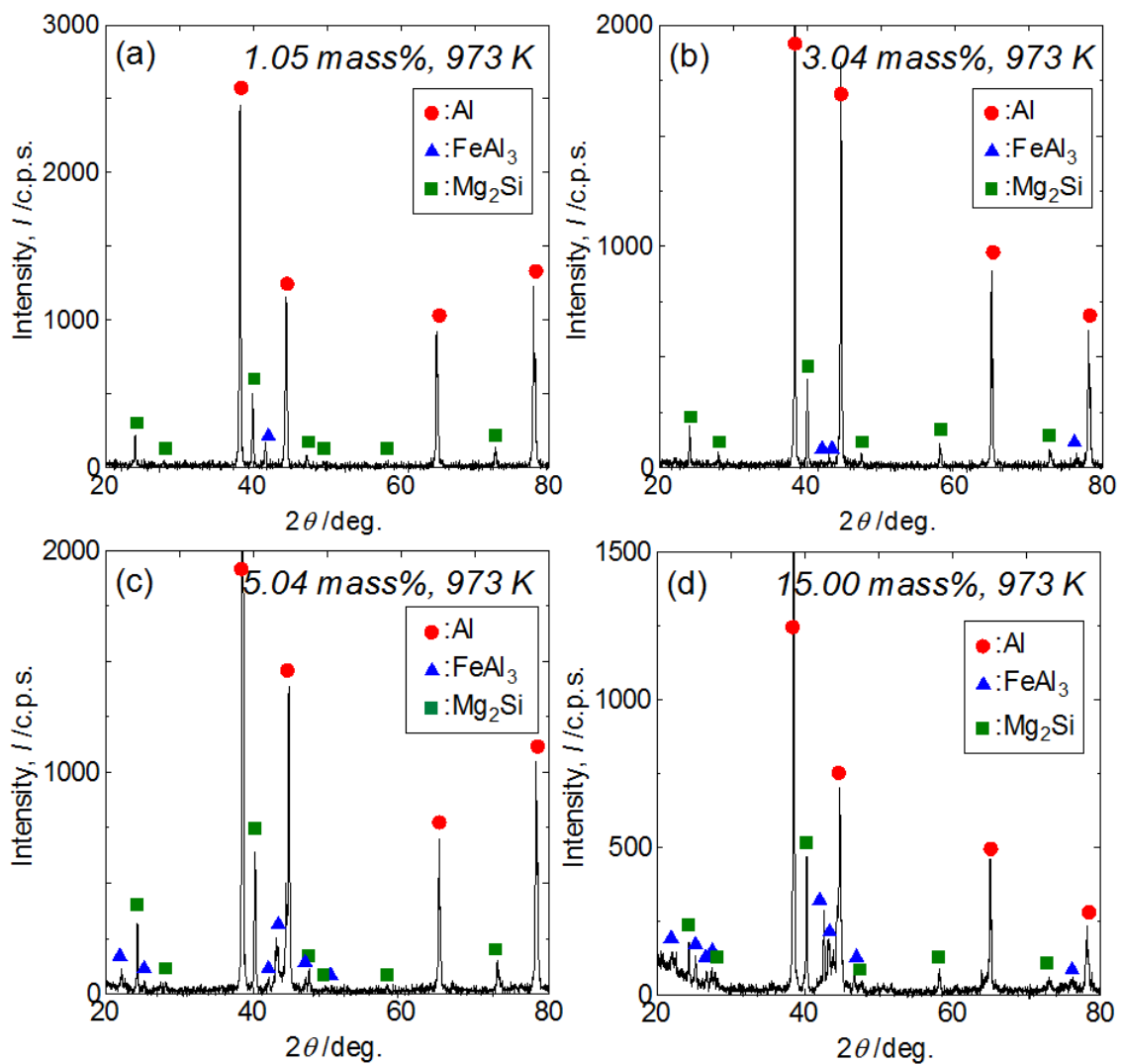


Fig. 4.5 XRD patterns of ingots of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si (a) with 1.05 mass%Fe (b) with 3.04 mass%Fe (c) with 5.04 mass%Fe, and (d) with 15.00 mass%Fe.

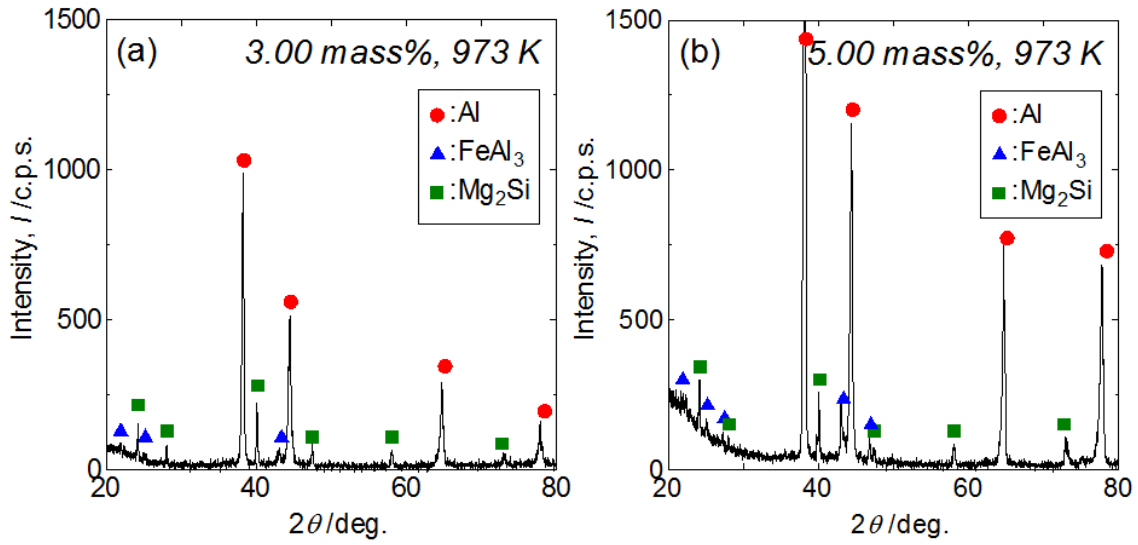


Fig. 4.6 XRD patterns of ingots of Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si (a) with 3.00 mass%Fe, and (b) with 5.00 mass%Fe.

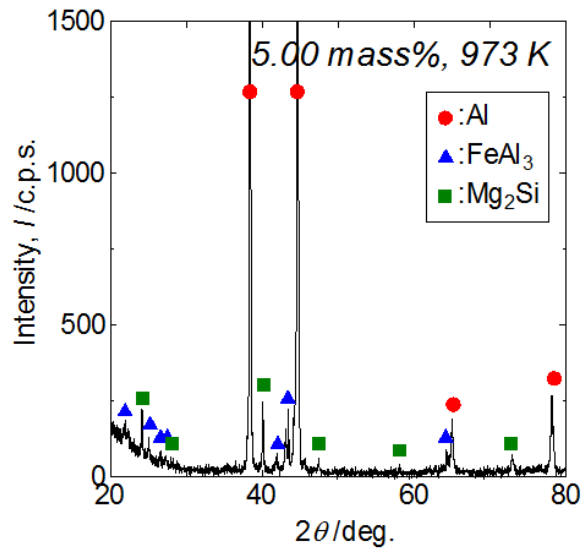


Fig. 4.7 XRD pattern of ingot of Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si with 5.00 mass%Fe.

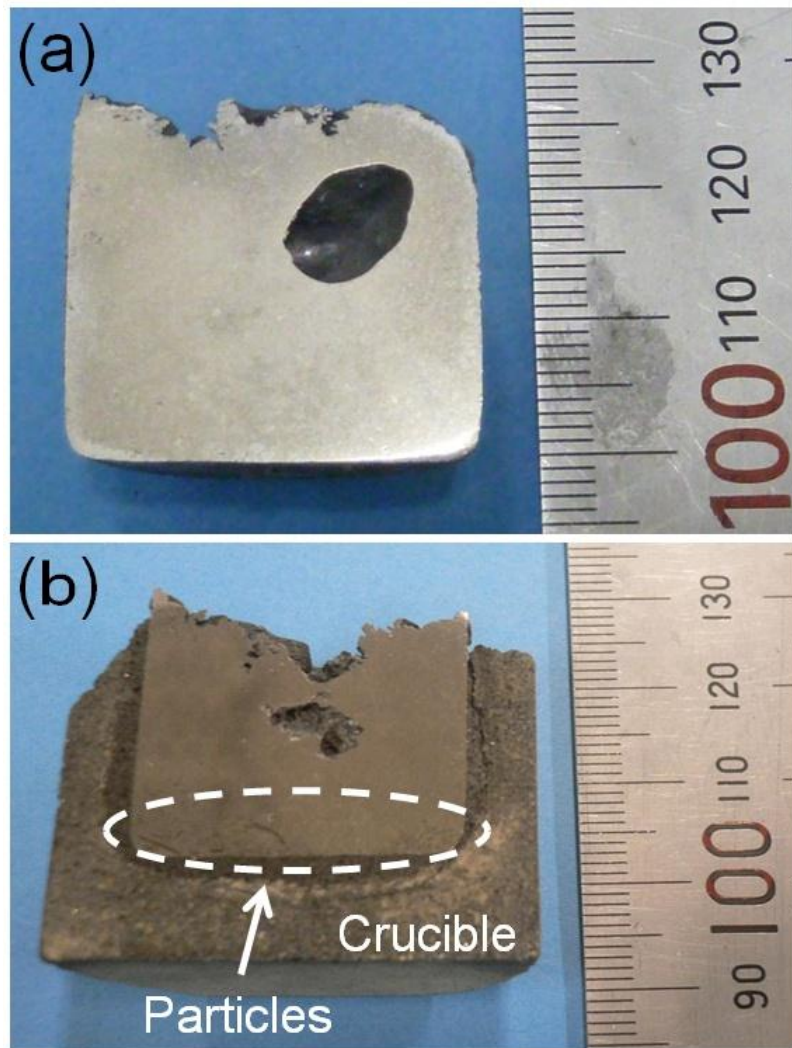


Fig. 4.8 Appearances of polished cross section of ingots of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si (a) with 1.05 mass%Fe (b) with 5.04 mass%Fe.

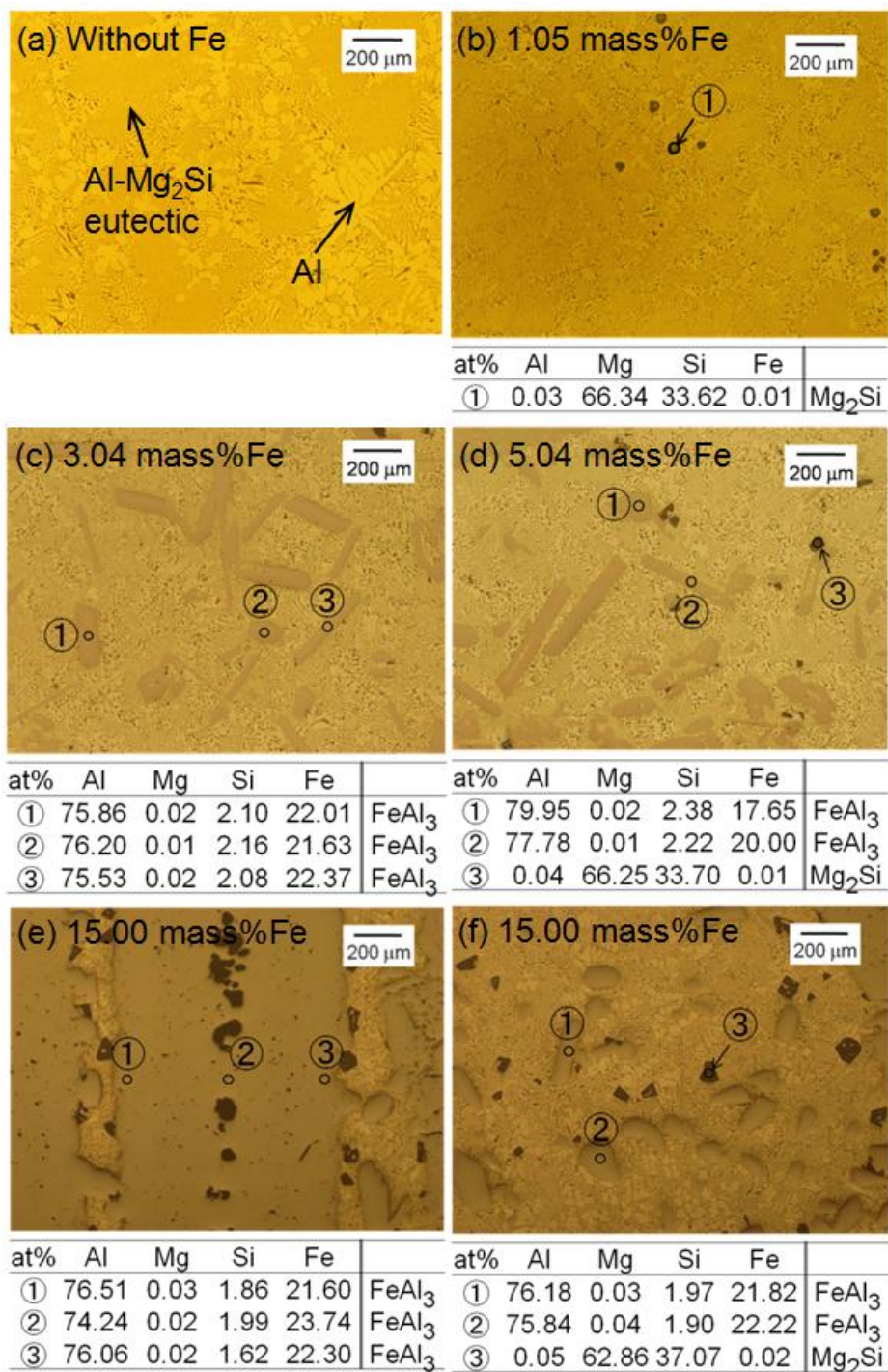


Fig. 4.9 Optical micrographs and chemical composition of large phases in ingots of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si (a) without Fe (b) with 1.05 mass%Fe (c) with 3.04 mass%Fe (d) with 5.04 mass%Fe, and (e)(f) with 15.00 mass%Fe.

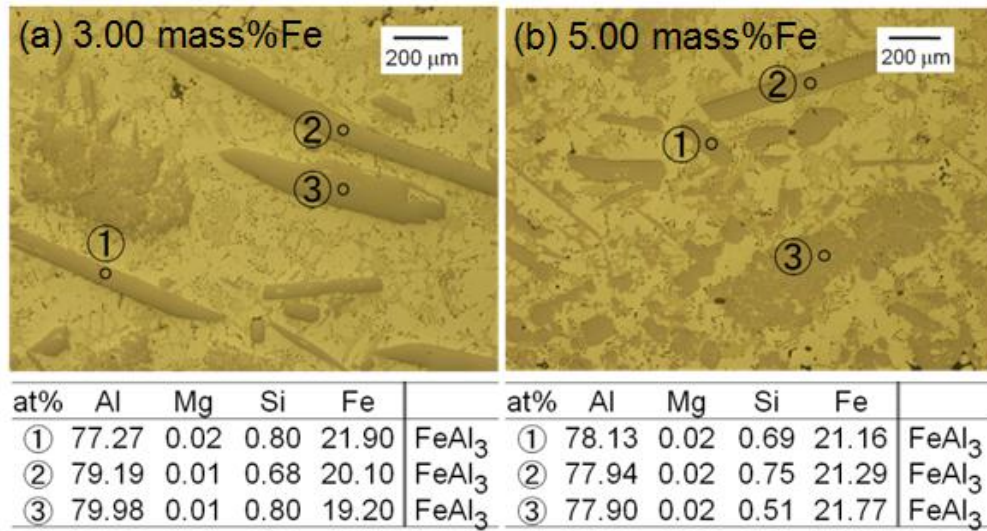


Fig. 4.10 Optical micrographs and chemical composition of large phases in ingots of Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si (a) with 3.00 mass%Fe (b) with 5.00 mass%Fe.

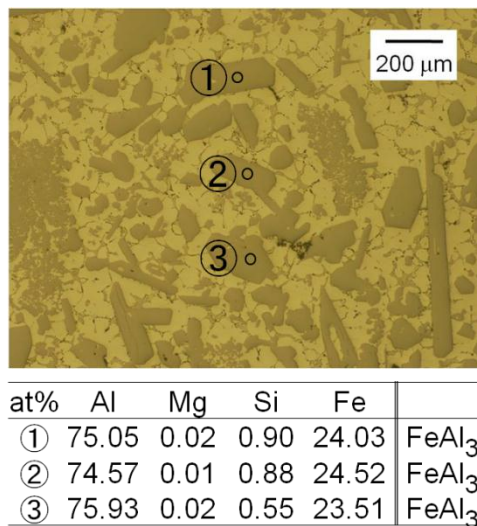


Fig. 4.11 Optical micrograph and chemical composition of large phases in ingot of Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si with 5.00 mass%Fe.

4.3.2 試料の組成の分析結果

Fig. 4.12 に、Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金に 5.04 mass%の Fe を添加した実験において、973 K で 10.8 ks 保持後に採取した試料断面の光学顕微鏡写真を示す。Fig. 4.9(d)に示したような粗大な FeAl₃ の混入は認められなかった。Fig. 4.13 に、973 K で Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金に 5.04 mass%Fe を添加した実験において、973 K で 10.8 ks 保持後に採取した試料断面の外観写真を示す。試料断面には、冷却の際の体積収縮により生じたひげ巣が見られた。その部分を除いた試料断面の全域を覆うように、XRF による濃度測定を行った。Fig. 4.13(b)に、XRF で測定を行った直径 3 mm の領域を示した。

Table 4.2 から Table 4.8 に、973 K で採取した各試料の濃度の測定結果を示す。FeAl₃ が混入した場所では Fe の測定値が高くなると考えられるが、測定結果には顕著に Fe 濃度の高い場所は認められなかった。Table 4.2 から Table 4.5 に示した、Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金における結果では、Fe の添加量が 1.05 mass%Fe の時には Mg 濃度が 7 mass%程度まで低下したが、15 mass%の Fe を添加した時は Mg 濃度が 9 mass%程度であった。一方、Si 濃度はいずれの試料においても約 6~7 mass%であった。

次に、平衡状態に達していた事を確認するために、試料中の Fe 濃度の経時変化を調べた。Table 4.2 から Table 4.8 に示した Fe 濃度の平均値を、その試料中の Fe 濃度とした。Fig. 4.14 から Fig. 4.16 に、973 K における試料中の Fe 濃度の経時変化を示す。また、1023 K で 3.6 ks 保持後に採取した試料の Fe 濃度の測定結果も併せて示す。全ての結果において、試料中の Fe 濃度は時間によらず一定になっており、平衡状態が達成できていた。実験時には、液相中の Fe 濃度を 973 K における溶解度以上にするために 1023 K へ昇温しており、1023 K で 3.6 ks 保持した試料中の Fe 濃度は 973 K における平衡時の Fe 濃度以上になっていた。973

Kにおいて Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金に 1.05 mass%Fe を添加した場合には、試料中の Fe 濃度は添加した Fe 濃度と一致した。これは 1.05 mass%Fe が溶解度以下であることを示す。一方、その他の測定結果では、試料中の Fe 濃度は添加した Fe 濃度に比べて低下していた。これは、添加した Fe 濃度が溶解度以上であったためである。これらの実験における試料中の Fe 濃度は、Fe の溶解度である。

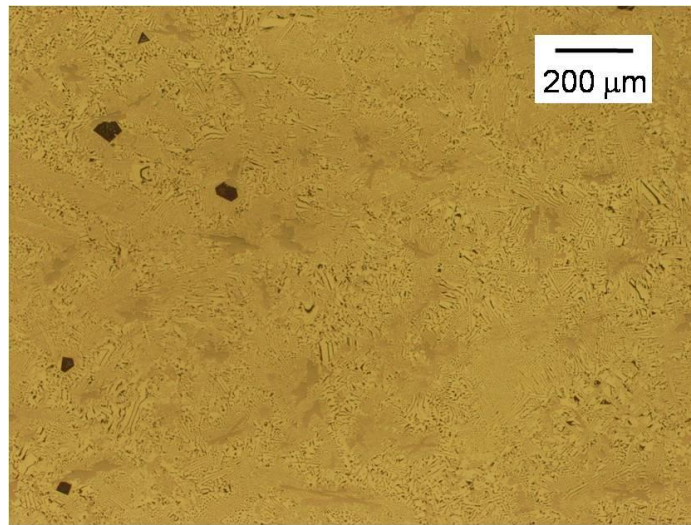


Fig. 4.12 Optical micrograph of sample of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si with 5.04 mass%Fe after holding at 973 K for 10.8 ks.

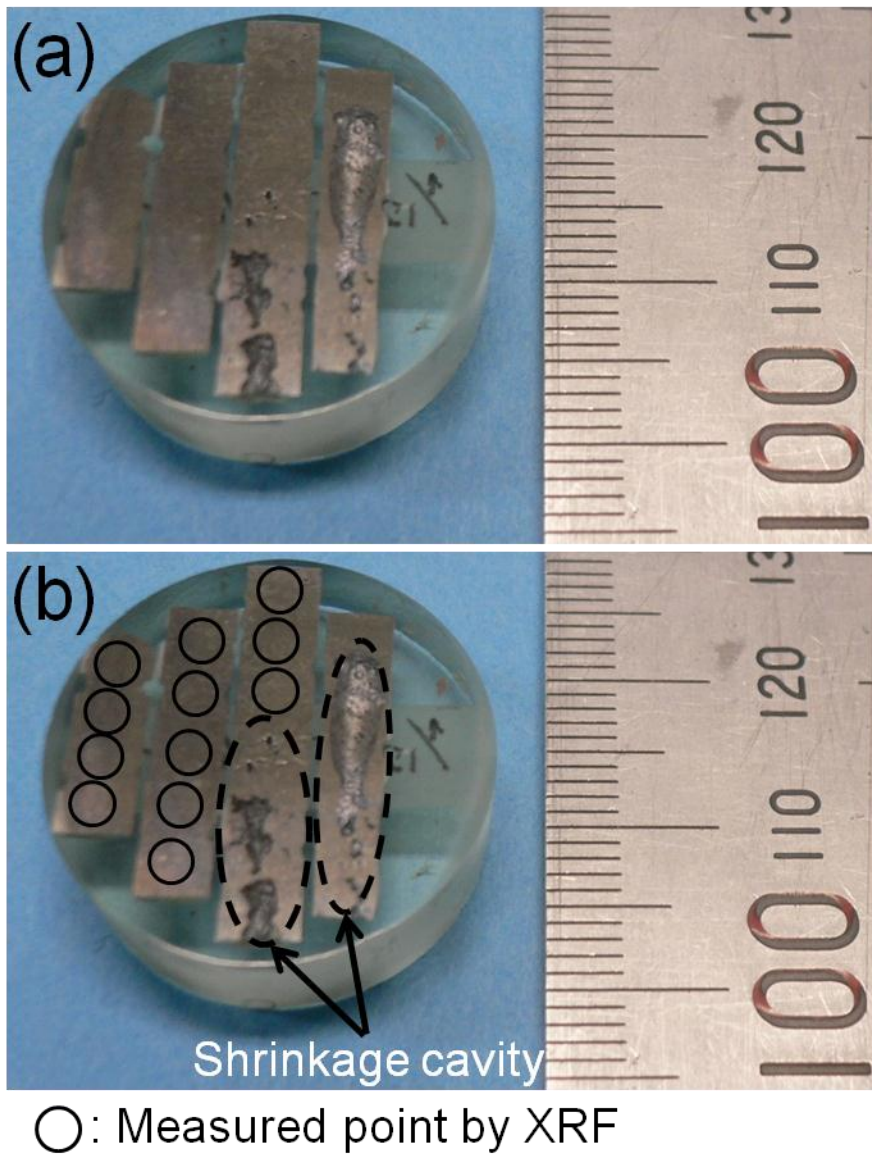


Fig. 4.13 Appearances of polished cross section of sample of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si with 5.04 mass%Fe after holding at 973 K for 10.8 ks.

Table 4.2 Results of concentration measurement of samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy with 1.05 mass%Fe

| Sampling time, t /ks | Concentration, C /mass% | | | |
|------------------------|---------------------------|-------|------|------|
| | Al | Mg | Si | Fe |
| 3.6 | 85.20 | 7.06 | 6.73 | 1.01 |
| | 85.03 | 7.33 | 6.62 | 1.02 |
| | 85.38 | 7.02 | 6.56 | 1.04 |
| | 85.24 | 6.99 | 6.66 | 1.12 |
| | 84.80 | 7.27 | 6.90 | 1.03 |
| | 85.09 | 7.13 | 6.81 | 0.98 |
| | 85.10 | 6.95 | 6.82 | 1.13 |
| | 85.44 | 6.80 | 6.79 | 0.97 |
| | 85.43 | 6.81 | 6.73 | 1.03 |
| | 85.47 | 6.98 | 6.52 | 1.03 |
| Average | 85.22 | 7.03 | 6.71 | 1.04 |
| Standard deviation | 0.21 | 0.16 | 0.12 | 0.05 |
| 7.2 | 85.73 | 6.77 | 6.49 | 1.01 |
| | 85.75 | 6.68 | 6.56 | 1.01 |
| | 86.13 | 6.29 | 6.51 | 1.06 |
| | 86.22 | 6.39 | 6.32 | 1.08 |
| | 85.46 | 6.82 | 6.71 | 1.01 |
| | 85.74 | 6.71 | 6.48 | 1.06 |
| | 85.64 | 6.61 | 6.72 | 1.04 |
| | Average | 85.81 | 6.61 | 6.54 |
| Standard deviation | 0.25 | 0.18 | 0.13 | 0.03 |
| 10.8 | 86.35 | 6.89 | 5.75 | 1.01 |
| | 87.57 | 6.24 | 5.20 | 1.00 |
| | 85.37 | 7.21 | 6.38 | 1.04 |
| | 87.22 | 6.27 | 5.42 | 1.09 |
| | 85.72 | 6.94 | 6.36 | 0.98 |
| | 86.70 | 6.50 | 5.74 | 1.06 |
| | 85.27 | 7.09 | 6.61 | 1.04 |
| | 86.26 | 6.82 | 6.12 | 0.79 |
| | 85.71 | 6.95 | 6.34 | 1.00 |
| | 85.80 | 6.80 | 6.33 | 1.06 |
| | 86.08 | 6.76 | 6.11 | 1.06 |
| | Average | 86.19 | 6.77 | 6.03 |
| Standard deviation | 0.70 | 0.30 | 0.43 | 0.08 |

Table 4.3 Results of concentration measurement of samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy with 3.04 mass%Fe

| Sampling time, <i>t</i> /ks | Concentration, <i>C</i> /mass% | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|------|------|------|
| | Al | Mg | Si | Fe |
| 3.6 | 84.51 | 7.99 | 5.80 | 1.70 |
| | 84.26 | 8.01 | 5.76 | 1.97 |
| | 84.57 | 8.03 | 5.70 | 1.71 |
| | 84.60 | 8.01 | 5.61 | 1.78 |
| | 84.54 | 7.77 | 5.74 | 1.95 |
| | 84.41 | 7.77 | 6.08 | 1.74 |
| | 84.56 | 7.84 | 6.14 | 1.46 |
| | 84.58 | 7.76 | 6.00 | 1.66 |
| | 84.32 | 7.98 | 5.99 | 1.71 |
| | 84.42 | 7.72 | 6.27 | 1.59 |
| | 84.31 | 7.89 | 6.08 | 1.71 |
| | 84.60 | 7.88 | 5.93 | 1.59 |
| | 83.95 | 7.65 | 6.47 | 1.93 |
| Average | 84.43 | 7.87 | 5.97 | 1.73 |
| Standard deviation | 0.18 | 0.12 | 0.24 | 0.14 |
| 10.8 | 83.91 | 7.53 | 6.42 | 2.13 |
| | 84.59 | 7.64 | 5.81 | 1.95 |
| | 84.82 | 7.55 | 5.84 | 1.79 |
| | 85.19 | 7.57 | 5.53 | 1.71 |
| | 84.98 | 7.45 | 5.56 | 2.01 |
| Average | 84.70 | 7.55 | 5.83 | 1.92 |
| Standard deviation | 0.44 | 0.06 | 0.32 | 0.15 |

Table 4.4 Results of concentration measurement of samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy with 5.04 mass%Fe

| Sampling time, <i>t</i> /ks | Concentration, <i>C</i> /mass% | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|-------|------|------|
| | Al | Mg | Si | Fe |
| 3.6 | 83.46 | 8.27 | 6.30 | 1.97 |
| | 83.91 | 8.09 | 6.07 | 1.94 |
| | 84.45 | 8.16 | 5.60 | 1.79 |
| | 84.17 | 8.17 | 5.98 | 1.68 |
| | 84.28 | 8.06 | 5.88 | 1.78 |
| | 84.05 | 7.95 | 6.07 | 1.93 |
| | 84.17 | 8.09 | 6.07 | 1.67 |
| | 84.01 | 8.02 | 6.13 | 1.84 |
| | 84.17 | 8.16 | 6.04 | 1.62 |
| | 84.20 | 8.00 | 6.04 | 1.77 |
| | 84.26 | 7.83 | 5.98 | 1.92 |
| | 84.24 | 7.98 | 6.08 | 1.70 |
| | 84.00 | 7.88 | 6.47 | 1.64 |
| | 84.21 | 7.70 | 6.52 | 1.57 |
| | 84.11 | 7.83 | 6.39 | 1.67 |
| | 84.07 | 7.99 | 6.16 | 1.78 |
| | 83.96 | 8.20 | 6.05 | 1.79 |
| | 83.62 | 7.96 | 6.41 | 2.01 |
| | 83.92 | 8.05 | 6.27 | 1.76 |
| | 84.38 | 7.68 | 6.11 | 1.84 |
| 84.22 | 7.77 | 6.03 | 1.98 | |
| Average | 84.09 | 7.99 | 6.13 | 1.79 |
| Standard deviation | 0.23 | 0.16 | 0.21 | 0.13 |
| 7.2 | 83.32 | 8.38 | 6.48 | 1.82 |
| | 83.66 | 8.20 | 6.46 | 1.67 |
| | 83.31 | 8.22 | 6.38 | 2.09 |
| | 83.54 | 8.20 | 6.55 | 1.71 |
| | 83.93 | 8.17 | 6.24 | 1.66 |
| | 83.94 | 8.13 | 6.35 | 1.58 |
| | 83.38 | 8.41 | 6.56 | 1.66 |
| | 83.14 | 8.59 | 6.52 | 1.75 |
| | 83.44 | 8.34 | 6.43 | 1.80 |
| | 83.50 | 8.34 | 6.38 | 1.78 |
| Average | 83.52 | 8.30 | 6.44 | 1.75 |
| Standard deviation | 0.25 | 0.13 | 0.09 | 0.13 |
| 10.8 | 84.87 | 7.98 | 5.98 | 1.17 |
| | 83.67 | 8.40 | 6.03 | 1.90 |
| | 84.21 | 8.22 | 5.89 | 1.68 |
| | 84.18 | 8.20 | 5.99 | 1.63 |
| | 84.09 | 7.97 | 5.88 | 2.06 |
| | 84.38 | 7.98 | 5.83 | 1.81 |
| | 84.32 | 7.95 | 6.06 | 1.67 |
| | 83.80 | 8.29 | 6.09 | 1.83 |
| | 84.22 | 7.97 | 6.20 | 1.61 |
| | 84.08 | 7.97 | 6.00 | 1.95 |
| | 83.98 | 7.96 | 6.28 | 1.79 |
| | 84.25 | 7.95 | 6.14 | 1.66 |
| | Average | 84.17 | 8.07 | 6.03 |
| Standard deviation | 0.29 | 0.15 | 0.13 | 0.21 |

Table 4.5 Results of concentration measurement of samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy with 15.00 mass%Fe

| Sampling time, <i>t</i> /ks | Concentration, <i>C</i> /mass% | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|-------|------|------|
| | Al | Mg | Si | Fe |
| 3.6 | 82.79 | 9.80 | 5.98 | 1.44 |
| | 82.72 | 9.82 | 6.04 | 1.43 |
| | 83.80 | 9.17 | 5.64 | 1.39 |
| | 83.92 | 8.98 | 5.63 | 1.48 |
| | 82.82 | 9.78 | 6.07 | 1.34 |
| | 82.08 | 9.81 | 6.79 | 1.33 |
| | 81.45 | 9.92 | 7.23 | 1.40 |
| | 80.20 | 10.58 | 7.80 | 1.42 |
| | 81.16 | 10.05 | 7.45 | 1.33 |
| | 81.50 | 9.56 | 7.35 | 1.59 |
| | 81.42 | 9.59 | 7.46 | 1.54 |
| | 81.95 | 9.60 | 6.98 | 1.46 |
| | 81.38 | 9.96 | 7.27 | 1.39 |
| | 81.12 | 10.05 | 7.33 | 1.50 |
| Average | 82.02 | 9.76 | 6.79 | 1.43 |
| Standard deviation | 1.03 | 0.37 | 0.73 | 0.07 |
| 7.2 | 83.49 | 9.03 | 6.10 | 1.39 |
| | 82.12 | 9.29 | 7.18 | 1.41 |
| | 82.64 | 9.18 | 6.77 | 1.42 |
| | 82.71 | 9.17 | 6.85 | 1.27 |
| | 82.44 | 9.10 | 7.15 | 1.32 |
| | 82.80 | 9.01 | 6.96 | 1.24 |
| | 82.14 | 9.21 | 7.38 | 1.27 |
| | 82.29 | 9.14 | 7.20 | 1.37 |
| | 82.38 | 9.03 | 7.09 | 1.50 |
| | 82.55 | 9.11 | 6.86 | 1.48 |
| | 82.29 | 9.16 | 7.13 | 1.42 |
| | 81.65 | 9.45 | 7.45 | 1.45 |
| | 81.80 | 9.53 | 7.16 | 1.51 |
| | 82.20 | 9.63 | 6.63 | 1.54 |
| Average | 82.39 | 9.22 | 6.99 | 1.40 |
| Standard deviation | 0.43 | 0.19 | 0.33 | 0.09 |
| 10.8 | 82.41 | 10.05 | 5.82 | 1.71 |
| | 82.64 | 9.61 | 6.21 | 1.54 |
| Average | 82.53 | 9.83 | 6.02 | 1.62 |
| Standard deviation | 0.11 | 0.22 | 0.19 | 0.09 |

Table 4.6 Results of concentration measurement of samples of Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si alloy with 3.00 mass%Fe

| Sampling time, <i>t</i> /ks | Concentration, <i>C</i> /mass% | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|------|------|------|
| | Al | Mg | Si | Fe |
| 3.6 | 87.28 | 7.68 | 3.20 | 1.84 |
| | 87.60 | 7.73 | 2.88 | 1.79 |
| | 87.47 | 7.77 | 2.92 | 1.85 |
| | 87.58 | 7.98 | 2.93 | 1.51 |
| | 87.46 | 7.84 | 2.99 | 1.71 |
| | 87.29 | 8.07 | 2.99 | 1.65 |
| | 87.40 | 7.98 | 2.97 | 1.65 |
| | 87.41 | 7.98 | 3.09 | 1.51 |
| | 87.44 | 7.84 | 2.98 | 1.75 |
| | 87.54 | 7.95 | 2.96 | 1.55 |
| | 87.51 | 7.89 | 2.89 | 1.72 |
| | 87.76 | 7.63 | 2.71 | 1.89 |
| | 87.52 | 7.82 | 3.04 | 1.63 |
| | 87.12 | 8.12 | 3.20 | 1.56 |
| | 87.60 | 7.76 | 2.86 | 1.78 |
| | 87.45 | 7.80 | 3.03 | 1.72 |
| | 87.42 | 7.89 | 2.95 | 1.74 |
| | 87.23 | 8.03 | 3.23 | 1.51 |
| | 87.58 | 7.63 | 3.00 | 1.79 |
| | 87.27 | 8.03 | 3.05 | 1.65 |
| 87.27 | 8.12 | 3.08 | 1.53 | |
| 87.60 | 7.66 | 2.95 | 1.79 | |
| Average | 87.44 | 7.87 | 3.00 | 1.69 |
| Standard deviation | 0.15 | 0.15 | 0.12 | 0.12 |
| 7.2 | 87.33 | 8.04 | 2.88 | 1.76 |
| | 87.63 | 7.80 | 2.78 | 1.79 |
| | 87.55 | 7.94 | 2.83 | 1.67 |
| | 87.48 | 7.84 | 2.94 | 1.74 |
| | 87.55 | 7.91 | 2.78 | 1.77 |
| | 87.57 | 7.86 | 2.82 | 1.75 |
| | 87.58 | 7.79 | 2.87 | 1.76 |
| | 87.30 | 7.84 | 3.12 | 1.74 |
| | 87.23 | 8.04 | 3.02 | 1.72 |
| | 87.40 | 7.73 | 2.90 | 1.97 |
| | 87.44 | 7.98 | 2.98 | 1.59 |
| | 87.35 | 7.96 | 2.97 | 1.71 |
| | 87.51 | 7.68 | 2.96 | 1.85 |
| | 87.35 | 7.92 | 2.96 | 1.77 |
| | 87.31 | 8.07 | 3.07 | 1.55 |
| 87.47 | 7.66 | 2.92 | 1.95 | |
| Average | 87.44 | 7.88 | 2.92 | 1.76 |
| Standard deviation | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.10 |
| 10.8 | 87.54 | 7.91 | 2.88 | 1.67 |
| | 87.62 | 7.83 | 2.84 | 1.70 |
| | 87.38 | 7.99 | 2.89 | 1.74 |
| | 87.52 | 7.79 | 2.95 | 1.74 |
| | 87.65 | 7.72 | 2.94 | 1.70 |
| | 87.52 | 7.91 | 2.80 | 1.76 |
| | 87.62 | 7.55 | 2.86 | 1.97 |
| | 87.56 | 7.84 | 2.69 | 1.91 |
| | 87.47 | 8.00 | 2.79 | 1.73 |
| | 87.69 | 7.75 | 2.75 | 1.82 |
| Average | 87.56 | 7.83 | 2.84 | 1.77 |
| Standard deviation | 0.09 | 0.13 | 0.08 | 0.09 |

Table 4.7 Results of concentration measurement of samples of Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si alloy with 5.00 mass%Fe

| Sampling time, <i>t</i> /ks | Concentration, <i>C</i> /mass% | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|------|------|------|
| | Al | Mg | Si | Fe |
| 3.6 | 87.16 | 8.28 | 3.03 | 1.53 |
| | 87.20 | 8.42 | 2.92 | 1.46 |
| | 87.19 | 8.41 | 2.98 | 1.41 |
| | 87.48 | 8.02 | 2.96 | 1.54 |
| | 87.00 | 8.33 | 3.15 | 1.52 |
| | 86.85 | 8.50 | 3.21 | 1.44 |
| | 87.03 | 8.25 | 3.17 | 1.54 |
| | 87.42 | 7.76 | 3.02 | 1.80 |
| | 87.47 | 8.03 | 2.81 | 1.69 |
| | 87.38 | 8.27 | 2.81 | 1.55 |
| | 87.58 | 8.00 | 2.65 | 1.76 |
| | 87.16 | 8.27 | 2.88 | 1.70 |
| Average | 87.24 | 8.21 | 2.96 | 1.58 |
| Standard deviation | 0.21 | 0.21 | 0.16 | 0.12 |
| 7.2 | 87.40 | 8.06 | 2.83 | 1.71 |
| | 87.87 | 7.85 | 2.83 | 1.44 |
| | 87.58 | 7.93 | 2.97 | 1.53 |
| | 87.83 | 7.74 | 2.75 | 1.68 |
| | 87.73 | 7.92 | 2.81 | 1.54 |
| | 87.79 | 7.78 | 2.74 | 1.69 |
| | 87.57 | 7.90 | 2.82 | 1.72 |
| | 87.76 | 7.71 | 2.69 | 1.85 |
| | 87.65 | 7.82 | 2.86 | 1.66 |
| | 87.74 | 7.68 | 2.86 | 1.73 |
| | 87.57 | 8.08 | 2.79 | 1.56 |
| | 87.87 | 7.61 | 2.82 | 1.71 |
| | 87.71 | 7.72 | 2.86 | 1.72 |
| | 87.43 | 8.33 | 2.73 | 1.51 |
| | 87.62 | 7.56 | 3.01 | 1.81 |
| | 88.09 | 7.33 | 2.73 | 1.85 |
| | 87.47 | 8.08 | 2.71 | 1.74 |
| | 87.40 | 8.04 | 2.86 | 1.70 |
| Average | 87.67 | 7.84 | 2.82 | 1.67 |
| Standard deviation | 0.18 | 0.23 | 0.08 | 0.11 |
| 10.8 | 88.35 | 7.35 | 2.49 | 1.81 |
| | 88.47 | 7.24 | 2.52 | 1.76 |
| | 88.78 | 7.22 | 2.27 | 1.74 |
| | 88.66 | 7.26 | 2.34 | 1.73 |
| | 89.03 | 7.17 | 2.15 | 1.65 |
| | 89.09 | 7.29 | 2.15 | 1.47 |
| | 89.13 | 7.22 | 2.25 | 1.40 |
| | 89.13 | 7.14 | 2.03 | 1.70 |
| | 88.46 | 7.51 | 2.42 | 1.61 |
| | 88.75 | 7.32 | 2.21 | 1.72 |
| | 88.99 | 7.13 | 2.20 | 1.68 |
| | 88.05 | 7.43 | 2.75 | 1.78 |
| | 88.38 | 7.44 | 2.59 | 1.59 |
| | 88.56 | 7.30 | 2.53 | 1.61 |
| | 88.31 | 7.48 | 2.46 | 1.76 |
| | 88.27 | 7.48 | 2.62 | 1.63 |
| | 89.21 | 6.94 | 2.09 | 1.76 |
| | 88.66 | 7.09 | 2.45 | 1.80 |
| 88.73 | 7.13 | 2.34 | 1.80 | |
| 88.43 | 7.24 | 2.56 | 1.78 | |
| 88.33 | 7.46 | 2.43 | 1.77 | |
| Average | 88.66 | 7.28 | 2.37 | 1.69 |
| Standard deviation | 0.33 | 0.15 | 0.19 | 0.11 |

Table 4.8 Results of concentration measurement of samples of Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si alloy with 5.00 mass%Fe

| Sampling time, <i>t</i> /ks | Concentration, <i>C</i> /mass% | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|-------|------|------|
| | Al | Mg | Si | Fe |
| 3.6 | 91.86 | 3.28 | 2.62 | 2.24 |
| | 92.05 | 3.12 | 2.65 | 2.18 |
| | 91.98 | 3.11 | 2.58 | 2.33 |
| | 91.83 | 3.17 | 2.77 | 2.23 |
| | 91.88 | 3.10 | 2.74 | 2.27 |
| | 91.83 | 3.11 | 2.73 | 2.33 |
| | 91.96 | 3.08 | 2.71 | 2.26 |
| | 91.81 | 3.21 | 2.80 | 2.18 |
| | 91.78 | 3.17 | 2.69 | 2.36 |
| | 91.76 | 3.12 | 2.77 | 2.36 |
| | 91.88 | 2.98 | 2.67 | 2.48 |
| Average | 91.87 | 3.13 | 2.70 | 2.29 |
| Standard deviation | 0.09 | 0.07 | 0.07 | 0.08 |
| 7.2 | 91.30 | 3.49 | 2.72 | 2.50 |
| | 91.75 | 3.32 | 2.61 | 2.33 |
| | 91.64 | 3.34 | 2.72 | 2.29 |
| | 91.31 | 3.59 | 2.82 | 2.28 |
| | 91.07 | 3.91 | 2.75 | 2.27 |
| | 91.31 | 3.32 | 2.96 | 2.40 |
| | 91.73 | 3.25 | 2.73 | 2.30 |
| | 91.84 | 3.25 | 2.80 | 2.11 |
| | 91.81 | 3.30 | 2.73 | 2.16 |
| | 91.68 | 3.27 | 2.85 | 2.20 |
| | 91.65 | 3.36 | 2.82 | 2.17 |
| | 91.60 | 3.32 | 2.94 | 2.14 |
| | 91.57 | 3.27 | 2.98 | 2.18 |
| | 91.64 | 3.19 | 2.97 | 2.20 |
| | 91.60 | 3.23 | 2.85 | 2.31 |
| | 91.64 | 3.06 | 2.74 | 2.56 |
| 91.62 | 3.22 | 2.76 | 2.40 | |
| Average | 91.57 | 3.33 | 2.81 | 2.28 |
| Standard deviation | 0.20 | 0.18 | 0.10 | 0.12 |
| 10.8 | 91.31 | 3.30 | 3.06 | 2.33 |
| | 91.23 | 3.33 | 3.06 | 2.38 |
| | 91.52 | 3.21 | 2.89 | 2.37 |
| | 91.53 | 3.26 | 3.01 | 2.20 |
| | 91.75 | 3.20 | 2.76 | 2.29 |
| | 91.67 | 3.16 | 2.88 | 2.29 |
| | 91.34 | 3.13 | 3.10 | 2.43 |
| | 91.63 | 2.99 | 2.94 | 2.44 |
| | 91.16 | 3.24 | 3.06 | 2.54 |
| | 91.49 | 3.11 | 3.02 | 2.39 |
| | 91.60 | 3.25 | 2.71 | 2.45 |
| | 91.73 | 3.03 | 2.83 | 2.41 |
| | 91.75 | 2.88 | 2.95 | 2.43 |
| | 91.87 | 3.07 | 2.76 | 2.30 |
| | Average | 91.54 | 3.15 | 2.93 |
| Standard deviation | 0.21 | 0.12 | 0.12 | 0.08 |

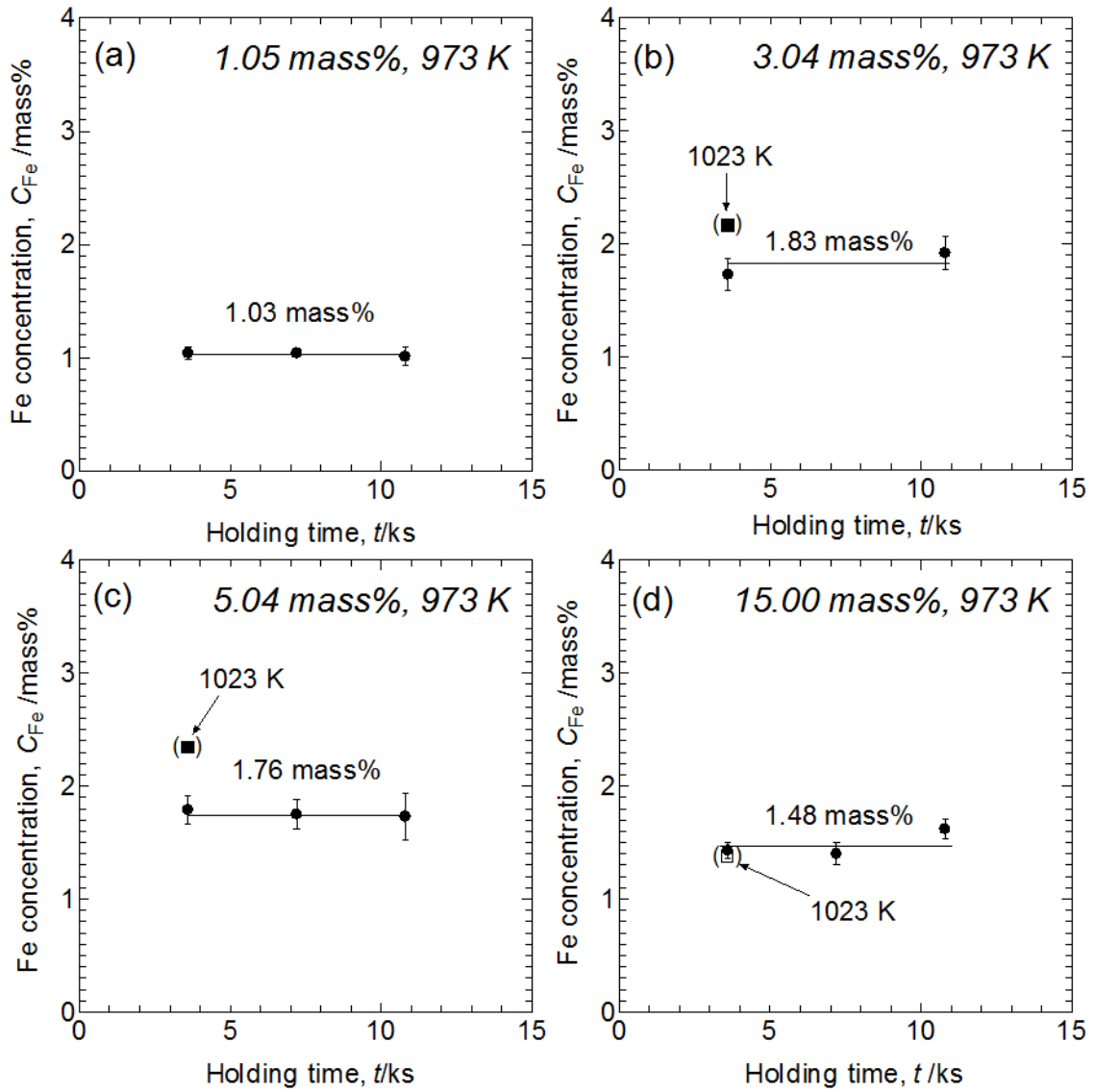


Fig. 4.14 Fe concentrations in samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy (a) with 1.05 mass%Fe, (b) with 3.04 mass%Fe, (c) with 5.04 mass%Fe and (d) with 15.00 mass%Fe.

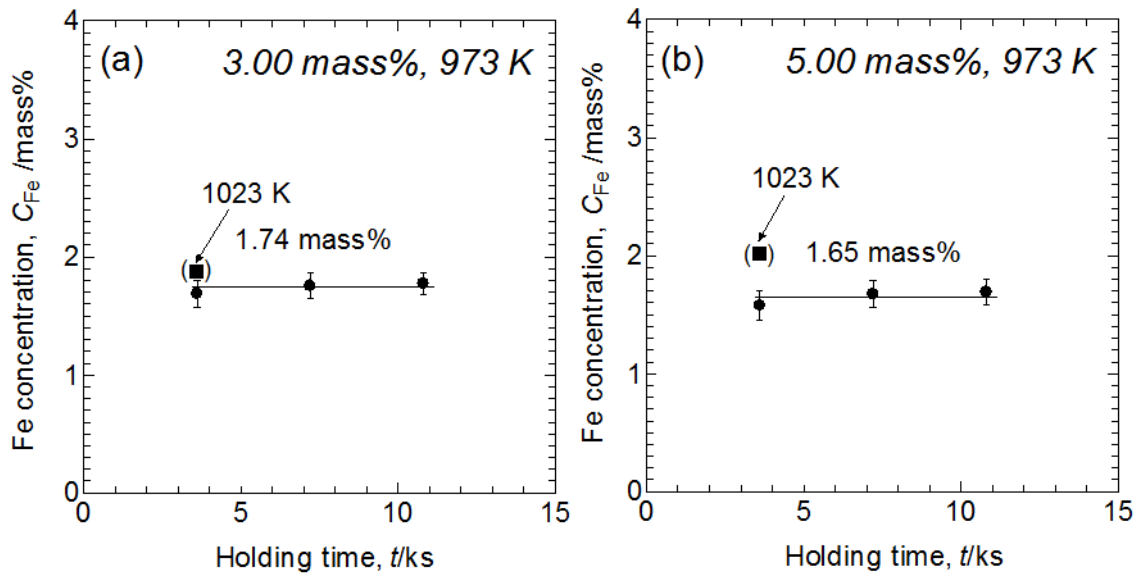


Fig. 4.15 Fe concentrations in samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy at 973 K. (a) with 3.00 mass%Fe and (b) with 5.00 mass%Fe.

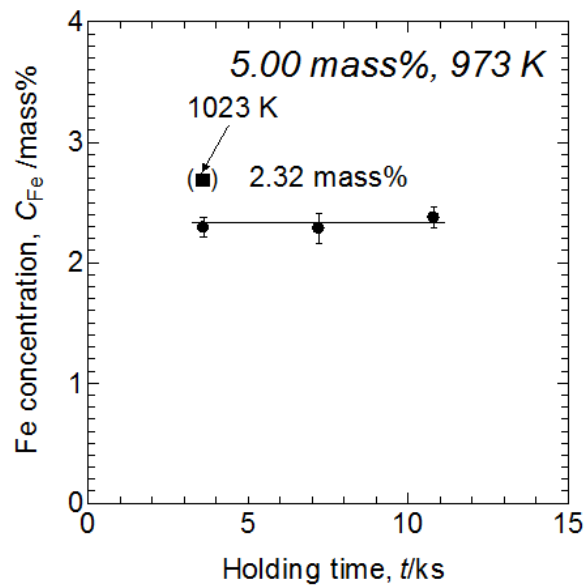


Fig. 4.16 Fe concentrations in samples of Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si alloy with 5.00 mass%Fe at 973 K.

4.4 考察

4.4.1 液相と平衡していた固相の決定

Fig. 4.9 から Fig. 4.11 より, インゴット断面の組織における粗大な固相として, FeAl_3 および Mg_2Si が存在した. Mg_2Si は, Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金を用いたインゴットにのみ見られた. この合金に溶解度以上の Fe 濃度を添加した時の, 試料中の濃度測定結果である Table 4.3 から Table 4.5 では, 試料中の Si 濃度は合金の Si 濃度よりも高い値であった. 添加した Fe 濃度が溶解度以上の場合, FeAl_3 の形成に Al が消費され, Si 濃度は相対的に増加したものと考えられる. 同様に, 添加した Fe 濃度の増加により, Al 濃度が低下し, Mg 濃度も増加すると考えられる. ただし, Fe の添加量が 5 mass%以下の時に, 試料中の Mg 濃度は合金の公称濃度よりも小さい. Mg の蒸気圧が高いことによる蒸発, または酸化物との平衡酸素分圧が非常に低いため, 浴表面で酸化したことで Mg 濃度が低下したものと考えられる. 実験に用いた合金組成は Al-Mg₂Si 擬二元共晶組成であったが, Al の消費により, 浴組成が過共晶組成になり, Mg_2Si が冷却過程において晶出したものと考えられる. Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si 合金および Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si 合金のインゴットの XRD 結果では Mg_2Si が認められた. Fig. 4.3 の Al-Mg-Si-Fe 4 元系状態図より, Al-Mg-Si 合金融液を冷却すると, 最終的に Al/Mg₂Si/FeAl₃ の 3 元共晶点に到達する. これらの合金に見られた Mg_2Si は, 冷却過程において晶出したものと考えられる. 以上より, Fe が飽和した Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金, Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si 合金, Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si 合金は, 973 K において FeAl_3 と平衡していたと考えられる.

4.4.2 Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度

等温・等圧下における相律は(4.1)式で表される。

$$F = C - P \quad (4.1)$$

F は自由度, C は成分の数, P は相の数を示す. 本研究では, 成分の数は 4(Al, Mg, Si, Fe), 相の数は 2(液相, FeAl₃)であるため, 自由度は 2 となる. これは, Fe の溶解度は他の 2 つの元素の濃度で決まることを示す. Fe の溶解度を定量的に表すため, Table 4.3 から Table 4.8 に示した結果から, Fe の濃度を Mg 濃度および Si 濃度について重回帰分析を行った. その重回帰分析の結果は(4.2)式で表される.

$$C_{\text{Fe}}/\text{mass}\% = -(0.14 \pm 0.00) \times (C_{\text{Mg}}/\text{mass}\%) + (0.02 \pm 0.01) \times (C_{\text{Si}}/\text{mass}\%) + (2.74 \pm 0.03) \\ (2.9 < C_{\text{Mg}}/\text{mass}\% < 10.6, 2.0 < C_{\text{Si}}/\text{mass}\% < 7.8) \quad (4.2)$$

Fig. 4.17 に, Fe の溶解度を Mg および Si 濃度の関数として 3 次元散布図上にプロットした図を示す. Fig. 4.17 に示してある面は, (4.2)式で表される面である. C_{Fe} 軸の切片である 2.74 は, 973 K における Al 中の Fe の溶解度を表す. この値は文献値である 2.60^[5]と良い一致を示した.

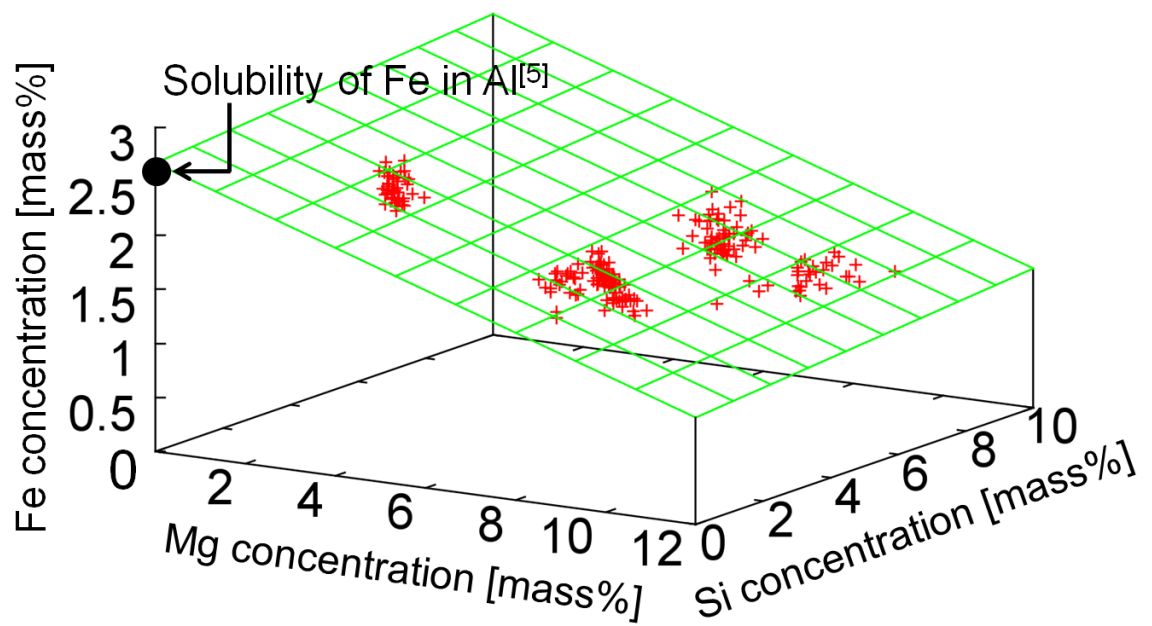


Fig. 4.17 Fe concentrations in the samples as functions of Mg and Si concentrations.

4.5 結言

973 Kにおいて Mg および Si 濃度を変えた 3 種類の Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度を測定した. Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度を, Mg および Si 濃度の関数として以下のように決定した.

$$C_{\text{Fe}}/\text{mass}\% = -(0.14 \pm 0.00) \times (C_{\text{Mg}}/\text{mass}\%) + (0.02 \pm 0.01) \times (C_{\text{Si}}/\text{mass}\%) + (2.74 \pm 0.03)$$
$$(2.9 < C_{\text{Mg}}/\text{mass}\% < 10.6, 2.0 < C_{\text{Si}}/\text{mass}\% < 7.8)$$

また, 溶解度以上の Fe 濃度において液相と平衡する固相は, Si が固溶した FeAl_3 であることを明らかにした.

第 4 章の参考文献

[1]H. W. L. Phillips, *J. Inst. Met.*, **72**, pp151-227 (1946).

[2]水流 徹, 金属, **78**(1), pp14-19 (2008).

[3]高田尚紀, 西本真仏, 竹山雅夫, 小林 覚, *CAMP-ISIJ*, **23**, p363 (2010).

[4]H. W. L. Phillips and P. C. Varley, *J. Inst. Met.*, **69**, pp317-350 (1943).

[5]G. Petzow and G. Effenberg, *Ternary alloys*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **5**, p420 (1992).

第 5 章

Al-Mg-Si 系合金を用いた連続溶融めっきプロセスに関する提言

5.1 緒言

第 1 章において、自動車用鋼板は優れた強度と高い耐食性を有している必要があると述べた。自動車用鋼板の高強度化の要求に応えるためには、より高い濃度の Mn や Si が添加された鋼板に対して、めっき前の焼鈍工程における鋼板表面での酸化物の形成を抑制する技術の確立が必要である。また、高い耐食性を有するめっき鋼板を作製するためには、めっき層の組織や、めっき時における鋼板と Al-Mg-Si 系合金浴との反応を制御する必要がある。本研究では、2 章から 4 章で得られた結果をふまえ、Al-Mg-Si 系合金を用いた連続溶融めっきプロセスの構築に向け、酸化工程、還元工程、およびめっき浴中の初期反応を制御するための提言を行うことを目的とする。

5.2 皮膜表面の酸素ポテンシャルと雰囲気との緩衝性

酸化工程における課題は、鋼板上に形成させる酸化皮膜の厚さの制御である。酸化工程では、鋼板が最高 800 °C 程度まで加熱されるため、鉄系酸化皮膜として FeO, Fe₃O₄, および Fe₂O₃ が形成する条件である。酸化皮膜の厚さを制御するためには、酸化皮膜表面に形成する酸化物を制御することが重要になる。第 2 章では、皮膜表面に形成する酸化物は皮膜表面の酸素ポテンシャルで決まることを明らかにした。酸化中に皮膜表面の酸素ポテンシャルが大きく変動すると、皮膜表面に形成する酸化物が定まらない。皮膜表面に形成する酸化物を制御するためには、酸素ポテンシャルの安定性を考える必要がある。

武津ら^[1]は、酸素ポテンシャルの安定性の指標となる緩衝性を、次の様に定義した。全圧が 1 気圧、酸素分圧が P_{O_2} atm である気体 1 mol に、 δ_{O_2} mol の酸素を加えた気体が平衡状態に達した際の平衡酸素分圧が $2P_{O_2}$ atm となる場合に、 $\log(\delta_{O_2}/\text{mol})$ を酸素分圧 P_{O_2} atm における緩衝性とした。Fig. 5.1(a) に、1123 K における CO-CO₂ 混合ガスの緩衝性と、酸素ポテンシャルの関係を示す。緩衝性の算出には、Barin の熱力学データ集^[2]を用いた。Fig. 5.1(a) には、Ar-O₂ 系の関係も併せて示す。Fig. 5.1(a) において、酸素ポテンシャルが -360 kJmol^{-1} 以上では、CO-CO₂ 混合ガスの緩衝性は Ar-O₂ 系の緩衝性と一致している。この領域では、酸素濃度が高いため、ガス中の酸素濃度が緩衝性を支配している。酸素ポテンシャルが低下すると、酸素濃度が低下する一方、CO 濃度が上昇し、CO-CO₂ 間の平衡反応が緩衝性を支配するようになる。CO-CO₂ 混合ガスの緩衝性は、CO と CO₂ の混合比が 1:1 で最大となり、さらに酸素ポテンシャルが低下すると、緩衝性は減少に転じる。

まず、第 2 章の皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定結果と、緩衝性とを比較する。Fig. 5.1(b) に、Fig. 2.13 に示した皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定結果

を示す。Fig. 5.1(a)において、雰囲気酸素ポテンシャル -294 kJmol^{-1} から、酸化によって酸素が消費され、酸素ポテンシャルが低下すると、緩衝性の低い領域が存在する。この領域は、酸素の消費量に対する酸素ポテンシャルの低下量が大きい領域である。そのため、酸素の消費量が多い酸化の初期段階では、皮膜表面の酸素ポテンシャルが -500 kJmol^{-1} まで低下したものと考えられる。4回の異なる測定の内いずれの場合においても、酸化初期における皮膜表面の酸素ポテンシャルは -500 kJmol^{-1} を示した。緩衝性は酸素ポテンシャルの低下に伴って一度減少した後増加する。 -500 kJmol^{-1} の酸素ポテンシャルにおける緩衝性の高さが、酸化初期の皮膜表面の酸素ポテンシャルを安定させたものと考えられる。

現在の連続溶融 Zn めっきプロセスの酸化工程における温度範囲は、下限が $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、上限が $650\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定されている^[3-7]。加熱にバーナーを用いる場合、燃料を燃焼させるため、酸化工程の雰囲気は CO-CO_2 と $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ の両混合ガスである。酸素濃度は約 $0.1\sim 1 \text{ vol.}\%$ 程度である^[3-5,7,8]。この酸素濃度は、MnやSiの鋼板表面への濃化を抑制するために必要な厚さの鉄系酸化皮膜を形成させるために設定されている。無酸化炉の全圧は、外気の流入を防ぐために大気圧よりやや高めに設定されていると考えられるが、本章では無酸化炉内の全圧を1気圧と仮定し、酸素分圧は $10^2\sim 10^3 \text{ Pa}$ として考察する。Fig. 5.3に、 $923 \text{ K}(650 \text{ }^\circ\text{C})$ および $1123 \text{ K}(850 \text{ }^\circ\text{C})$ における CO-CO_2 系、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系、 Ar-O_2 系混合ガスの緩衝性と、酸素分圧の関係を示す。無酸化炉の酸素分圧は、雰囲気中の O_2 濃度が緩衝性を支配する領域にあるため、酸化によって酸素分圧が低下すると、緩衝性の低い領域が存在する。この緩衝性の低い領域に皮膜表面の酸素ポテンシャルがある場合、皮膜表面の酸素ポテンシャルが変動し易くなり、その制御が困難になると考えられる。酸化工程では、皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定し、

その値が緩衝性の低い領域に留まることを避けるように、酸化温度や雰囲気を調整することが重要になる。

バーナーによる加熱では、鋼板の加熱温度や酸化雰囲気調整は、バーナーの空燃比の制御により行われる。従来の空燃比の制御方法は、得られた製品の品質から経験的なフィードバックを行うものである。この制御方法では、鋼板がどのような酸化履歴を経たものか不明であるため、操業条件の適正化にはかなりの試行錯誤を要し、製品の歩留まりを低下させる要因になる。酸素濃淡電池は皮膜表面の酸素ポテンシャルをその場測定できるため、複数のセンサーを無酸化炉に導入し、皮膜表面の酸素ポテンシャルの履歴を操業パラメータとすることで、操業条件の最適化が可能になると考えられる。また、皮膜表面の酸素ポテンシャルは起電力として得られるため、バーナーの空燃比へのフィードバックが容易に行える。酸素濃淡電池を無酸化炉に導入することで、不めっき欠陥の少ないめっき鋼板を安定して生産できるプロセスの確立が期待できる。

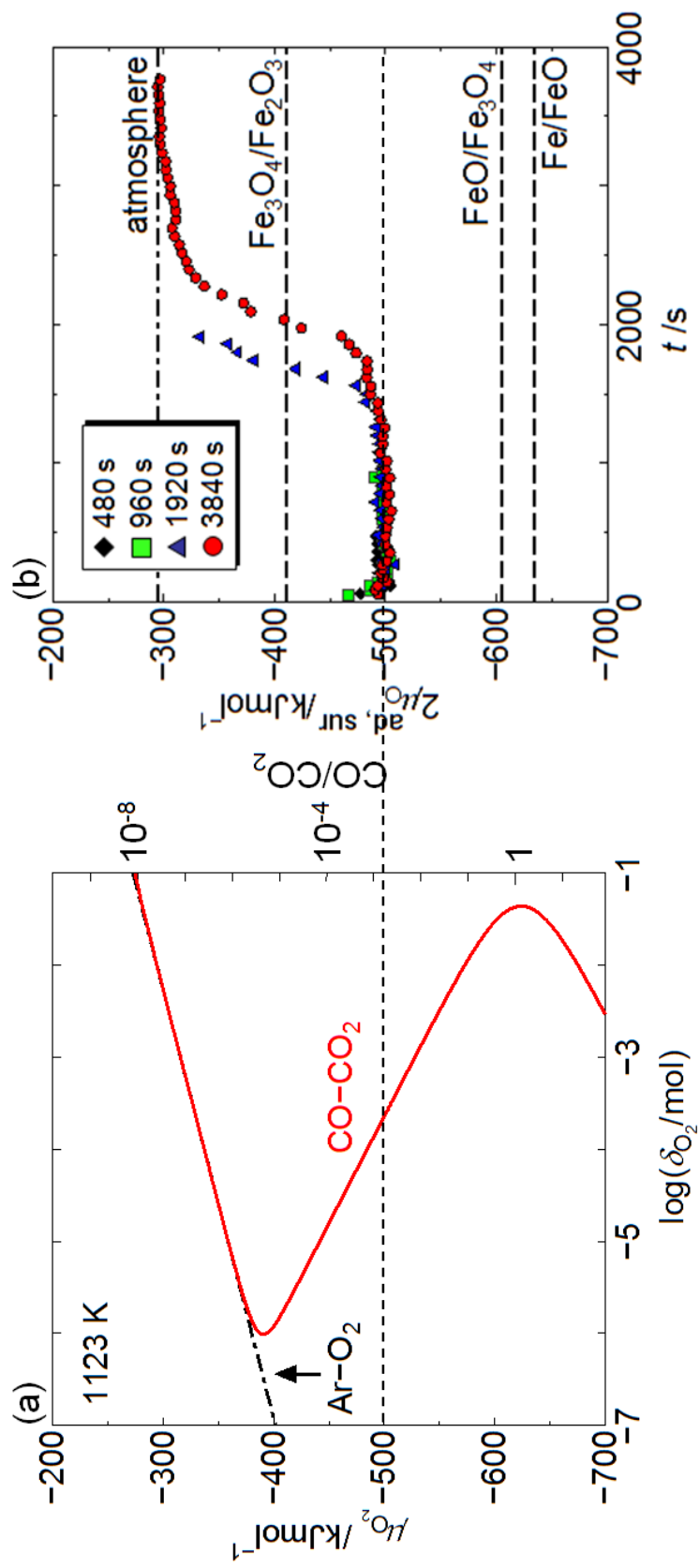


Fig. 5.1 (a) Relation between buffer capacity of gas mixture of CO-CO₂ and chemical potential of oxygen in atmosphere at 1123 K and (b) chemical potential of oxygen at the surface of the oxide scale shown in Fig. 2.13.

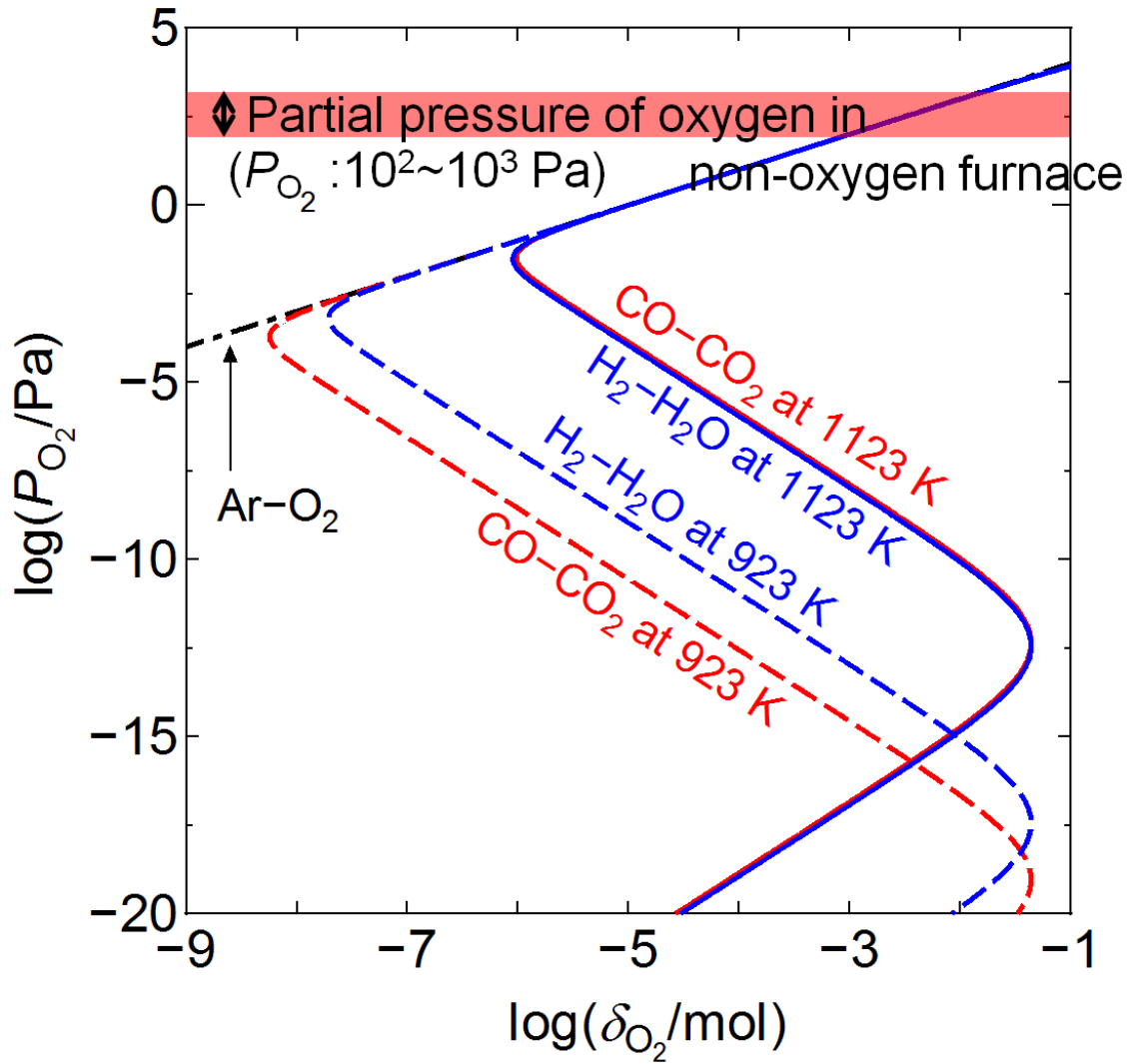


Fig. 5.2 Relation between buffer capacities of CO-CO₂, H₂-H₂O and Ar-O₂ gas mixtures and partial pressure of oxygen at 923 K and 1123 K.

5.3 還元工程における水素濃度の最適化のための指針

第 1 章において、還元工程では鉄系酸化皮膜を完全に還元できる条件の確立が必要であると述べた。酸化工程は FeO が形成する温度域であるため、鉄系酸化皮膜の大部分は FeO である^[9]。本研究では、FeO の還元速度に着目する。

従来 FeO の水素雰囲気における還元の研究^[10-12]から、800~900°C の温度では、純水素下において多孔質な還元鉄が形成し、還元速度が速くなる可能性がある。しかし、還元工程の雰囲気は、水素濃度の上昇による製造コストの増加を避けるために、水素濃度が 5~30% とされていた^[5,8,13,14]。第 3 章では、5% H₂ および 20% H₂ 雰囲気中で FeO を還元した際に、FeO 表面に緻密な還元鉄が形成することを明らかにした。また、水素濃度の低い雰囲気において、下地鉄/FeO 界面で還元鉄の形成が起り易いことを明らかにした。還元鉄がこれらの組織形態を呈する条件下において、不めっきの防止に必要な厚さの酸化皮膜を完全に還元できるならば、製造コストを増加させることなく、還元工程の条件を最適化することが可能になる。本節では、還元鉄が FeO 表面で形成する場合および下地鉄/FeO 界面で形成する場合について、FeO の厚さと還元に必要な時間の関係式を導出する。この式を基に、酸化工程で形成させる酸化皮膜の厚さおよび還元工程の条件から還元に必要な時間を予測し、鉄系酸化皮膜を完全に還元できる条件の確立の可能性を検討する。

5.3.1 FeO 表面で還元鉄が形成する場合の、還元速度式の導出

Fig. 5.3 に、FeO の還元反応の進行過程を表した模式図を示す。還元鉄が FeO 表面で形成する場合、還元反応は還元鉄中の酸素の拡散に律速される^[15,16] (Fig. 5.3(a)). 酸素の流束を J_o とすると、Fick の第一法則は(5.1)式で表される。

$$J_o = -D_o \frac{dC_o}{dx} \quad (5.1)$$

ここで、 D_o は Fe 中の O の拡散係数、 C_o は Fe 中の O のモル濃度である。FeO の Fe と O の原子比を 1:1 とすると、微小時間 dt における単位面積あたりの還元 Fe 層の形成量 dn は、

$$\frac{dn}{dt} = J_o = -D_o \frac{dC_o}{dx} \quad (5.2)$$

と表される。還元 Fe 層の形成量 dn と、単位面積あたりの還元 Fe 層の厚さの増加量 dx_{Fe} は(5.3)式で変換できる。

$$dx_{Fe} = \frac{dn \times M_{Fe}}{d_{Fe}} \quad (5.3)$$

ここで、 M_{Fe} は Fe の原子量、 d_{Fe} は Fe の密度である。(5.3)式を(5.2)式に代入して dn を消去すると、

$$\frac{d_{Fe}}{M_{Fe}} \frac{dx_{Fe}}{dt} = -D_o \frac{dC_o}{dx} \quad (5.4)$$

となる。Fe 中の酸素の流束が一定かつ酸素の拡散係数が酸素分圧によらず一定であると仮定した時、Fe/FeO 界面の酸素濃度を $C_o^{Fe/FeO}$ 、Fe/ガス界面の酸素濃度を C_o^{atm} とすると、還元鉄の厚さは x_{Fe} であるから、

$$\frac{dC_O}{dx} = \frac{C_O^{\text{atm}} - C_O^{\text{Fe/FeO}}}{x_{\text{Fe}}} \quad (5.5)$$

となる。酸素の固容量がジューベルツの法則に従うと仮定した場合、Fe/FeO 界面の酸素分圧を $P_{O_2}^{\text{Fe/FeO}}$ 、Fe/ガス界面の酸素分圧を $P_{O_2}^{\text{atm}}$ とすると、(5.5)式は

$$\frac{dC_O}{dx} = \frac{\sqrt{kP_{O_2}^{\text{atm}}} - \sqrt{kP_{O_2}^{\text{Fe/FeO}}}}{x_{\text{Fe}}} \quad (5.6)$$

と表すことができる。Fe/FeO 平衡酸素分圧下における Fe 中の O の濃度のモル分率を N_O とすると、

$$\sqrt{kP_{O_2}^{\text{Fe/FeO}}} = \frac{d_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} N_O \quad (5.7)$$

であるから、(5.6)式は

$$\frac{dC_O}{dx} = -\frac{d_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}} x_{\text{Fe}}} N_O \left(1 - \sqrt{\frac{P_{O_2}^{\text{atm}}}{P_{O_2}^{\text{Fe/FeO}}}}\right) \quad (5.8)$$

となる。(5.8)式を(5.4)式に代入して整理すると、

$$x_{\text{Fe}} dx = N_O D_O \left(1 - \sqrt{\frac{P_{O_2}^{\text{atm}}}{P_{O_2}^{\text{Fe/FeO}}}}\right) dt \quad (5.9)$$

となる。(5.9)式を積分し、 $t=0$ において $x_{\text{Fe}}=0$ の条件から積分定数を決定し、整理すると、

$$x_{\text{Fe}}^2 = 2N_O D_O \left(1 - \sqrt{\frac{P_{O_2}^{\text{atm}}}{P_{O_2}^{\text{Fe/FeO}}}}\right) t \quad (5.10)$$

となる. FeO 皮膜の還元が完了する時刻において形成する還元鉄の厚さ x_{Fe} と, FeO の始めの厚さ $x_{0, \text{FeO}}$ とは, 次式で変換できる.

$$x_{\text{Fe}} = \frac{d_{\text{Fe}}}{d_{\text{FeO}}} x_{0, \text{FeO}} \quad (5.11)$$

d_{FeO} は FeO の密度である. (5.11)式を(5.10)式に代入すると, 還元に要する時間 t は,

$$t = \frac{x_{0, \text{FeO}}^2}{2N_{\text{O}}D_{\text{O}} \left(1 - \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}^{\text{atm}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{Fe/FeO}}}}\right)} \left(\frac{d_{\text{Fe}}}{d_{\text{FeO}}}\right)^2 \quad (5.12)$$

となる.

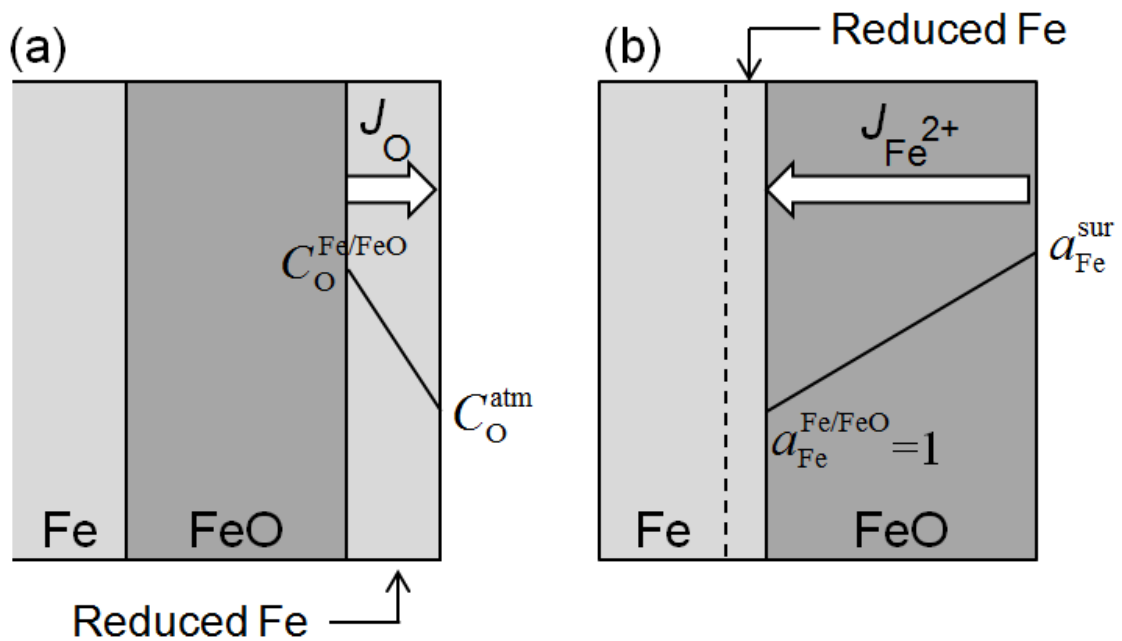


Fig. 5.3 Schematic illustration of mass transport when reduced iron formed at (a)Fe/FeO interface and (b)surface of FeO.

5.3.2 下地鉄/FeO 界面において還元鉄が形成する場合の，還元速度式の導出

Fig. 5.3(b)に，還元鉄が下地鉄/FeO 界面で形成する場合の，還元の進行過程の様式図を示す．還元速度は FeO 中の Fe イオンの拡散に律速される．FeO 中の Fe イオンの流束を $J_{\text{Fe}^{2+}}$ は，Fick の第一法則から(5.13)式で表される．

$$J_{\text{Fe}^{2+}} = -\frac{C_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT} \frac{d\eta_{\text{Fe}^{2+}}}{dx} \quad (5.13)$$

ここで， $C_{\text{Fe}^{2+}}$ は FeO 中の Fe イオンの濃度， $D_{\text{Fe}^{2+}}$ は FeO 中の Fe イオンの拡散係数， R は気体定数， T は絶対温度， $\eta_{\text{Fe}^{2+}}$ は Fe イオンの電気化学ポテンシャルである．電気化学ポテンシャルは

$$\eta_{\text{Fe}^{2+}} = \mu_{\text{Fe}^{2+}} + z_{\text{Fe}^{2+}} F \phi \quad (5.14)$$

で与えられる． $\mu_{\text{Fe}^{2+}}$ は Fe イオンの化学ポテンシャル， $z_{\text{Fe}^{2+}}$ は Fe イオンの価数， F はファラデー定数， ϕ は拡散電位である．(5.14)式を(5.13)式に代入すると，

$$J_{\text{Fe}^{2+}} = -\frac{C_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{2+}}}{RT} \left(\frac{d\mu_{\text{Fe}^{2+}}}{dx} + z_{\text{Fe}^{2+}} F \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (5.15)$$

となる．FeO の電子の輸率はほぼ 1 であるため^[17]，Fe イオンの拡散による電荷の分離は，電子の拡散により補償される．すなわち，FeO 中の電気的中性条件は，

$$z_{\text{Fe}^{2+}} J_{\text{Fe}^{2+}} = -z_{\text{e}^-} J_{\text{e}^-} \quad (5.16)$$

と表される．電子の流束 J_{e^-} は，(5.15)式と同様に

$$J_{e^-} = -\frac{C_{e^-} D_{e^-}}{RT} \left(\frac{d\mu_{e^-}}{dx} + z_{e^-} F \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (5.17)$$

と表される. (5.16)式に, (5.15)式と(5.17)式を代入し, $\frac{d\phi}{dx}$ を消去して整理すると,

$$J_{Fe^{2+}} = -\frac{C_{Fe^{2+}} D_{Fe^{2+}}}{RT} \left(\frac{d\mu_{Fe^{2+}}}{dx} + z_{Fe^{2+}} \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \right) \quad (5.18)$$

となる. ここで, FeO は電子導電体であることから, $D_{e^-} \gg D_{Fe^{2+}}$ とした. FeO 中では,



なる平衡が成立するので, ポテンシャルを用いてこの関係を表すと

$$\begin{aligned} \mu_{Fe} &= (\mu_{Fe^{2+}} + z_{Fe^{2+}} F\phi) + z_{Fe^{2+}} (\mu_{e^-} + z_{e^-} F\phi) \\ &= \mu_{Fe^{2+}} + z_{Fe^{2+}} \mu_{e^-} \end{aligned} \quad (5.20)$$

となる. (5.20)式を(5.18)式に代入すると,

$$J_{Fe^{2+}} = -\frac{C_{Fe^{2+}} D_{Fe^{2+}}}{RT} \frac{d\mu_{Fe}}{dx} \quad (5.21)$$

となる. 化学ポテンシャルの定義より, 一定温度の場合

$$\begin{aligned} d\mu_{Fe} &= d(RT \ln a_{Fe}) \\ &= RT(d \ln a_{Fe}) \\ &= RT(\ln a_{Fe}^{Fe/FeO} - \ln a_{Fe}^{sur}) \\ &= -RT \ln a_{Fe}^{sur} \end{aligned} \quad (5.22)$$

である. ここで, a_{Fe}^{sur} は FeO 表面で過飽和になっている Fe の活量を表し, 下地鉄/FeO 界面における Fe の活量 $a_{Fe}^{Fe/FeO}$ は 1 である. FeO 内の Fe の拡散係数は, FeO 内の欠陥濃度によって異なるため, 欠陥濃度依存性を示す^[18]. しかし, 欠陥濃度の変化による拡散係数の変化量が小さいため, FeO 内の Fe の拡散係数が一定

であると仮定した。また，流束も一定であると仮定すると，(5.22)式を(5.21)式に代入して，

$$J_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{2+}} \frac{\ln a_{\text{Fe}}^{\text{sur}}}{x_{\text{FeO}}} \quad (5.23)$$

となる。ここで， x_{FeO} はFeOの厚さである。

微小時間 dt における単位面積あたりの還元Fe層の形成量 dn は，

$$\frac{dn}{dt} = J_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{2+}} \frac{\ln a_{\text{Fe}}^{\text{sur}}}{x_{\text{FeO}}} \quad (5.24)$$

と表される。還元Fe層の形成量 dn と，還元Fe層の厚さの増加量 dx_{Fe} は(5.3)式で変換できるので，(5.24)式に代入して dn を消去すると

$$\frac{d_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \frac{dx_{\text{Fe}}}{dt} = C_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{2+}} \frac{\ln a_{\text{Fe}}^{\text{sur}}}{x_{\text{FeO}}} \quad (5.25)$$

となる。 x_{FeO} と x_{Fe} の関係は，初期のFeOの厚さを $x_{0,\text{FeO}}$ とすると，

$$x_{\text{FeO}} = x_{0,\text{FeO}} - \frac{d_{\text{FeO}}}{d_{\text{Fe}}} x_{\text{Fe}} \quad (5.26)$$

であるから，

$$\frac{d_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \frac{dx_{\text{Fe}}}{dt} = C_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{2+}} \frac{\ln a_{\text{Fe}}^{\text{sur}}}{x_{0,\text{FeO}} - \frac{d_{\text{FeO}}}{d_{\text{Fe}}} x_{\text{Fe}}} \quad (5.27)$$

となる。(5.27)式を変数分離した後に積分し， $t=0$ において $x_{\text{Fe}}=0$ よりの条件から積分定数を決定すると，

$$x_{0,\text{FeO}} x_{\text{Fe}} - \frac{d_{\text{FeO}}}{2d_{\text{Fe}}} x_{\text{Fe}}^2 = \frac{D_{\text{Fe}^{2+}} d_{\text{FeO}} M_{\text{Fe}}}{d_{\text{Fe}} M_{\text{FeO}}} \ln a_{\text{Fe}}^{\text{sur}} t \quad (5.28)$$

となる。ここで、FeO 中の Fe^{2+} の濃度は、Fe と O の原子比を 1:1 とすると、

$$C_{\text{Fe}}^{2+} = \frac{d_{\text{FeO}}}{M_{\text{FeO}}} \quad (5.29)$$

であることを用いた。FeO 皮膜の還元が完了する時刻において形成する還元鉄の厚さ x_{Fe} と、FeO の始めの厚さ $x_{0,\text{FeO}}$ は(5.11)式で変換できる。(5.11)式を(5.28)式に代入すると、還元に要する時間 t は、

$$t = \frac{M_{\text{FeO}}}{2D_{\text{Fe}^{2+}} M_{\text{Fe}} \ln a_{\text{Fe}}^{\text{sur}}} \left(\frac{d_{\text{Fe}}}{d_{\text{FeO}}} \right)^2 x_{0,\text{FeO}}^2 \quad (5.30)$$

となる。

5.3.3 酸化皮膜の厚さと還元に要する時間の関係

Table 5.1 に、連続溶融亜鉛めっきプロセスにおける、酸化工程で形成させる酸化皮膜の厚さと、還元工程の条件^[3,5]を示す。本節では、鋼板の更なる高強度化に対応することを意識し、酸化皮膜の厚さを $2\ \mu\text{m}$ として議論する。また、酸化皮膜全体が FeO であると仮定する。還元工程は鋼板の焼鈍が最大の目的であり、微細な再結晶粒を有する鋼板組織の作りこむ工程である。連続焼鈍プロセスに関する報告では、加熱時間は $10\ \text{s}$ 程度から長くても $600\ \text{s}$ 程度に設定されている^[19-23]。これは、 $10\ \text{s}$ 以下では焼鈍が不十分であり、 $600\ \text{s}$ 以上では生産効率が低下するだけでなく、焼鈍時に生じた再結晶粒が粗大化するという本質的な課題を有するためである。従って、還元工程の時間は最長でも $600\ \text{s}$ 程度が限度である。

Fig. 5.4 に、還元鉄が FeO 表面に形成する場合と、下地鉄/FeO 界面に形成する場合の、酸化皮膜の厚さと還元に要する時間の関係を表す。計算には(5.12)式および(5.30)式を用いた。Table 5.2 および 5.3 に、計算に使用したパラメータを示す。雰囲気酸素分圧は、水素濃度が 20%、露点が $273\ \text{K}$ のガスとして計算した。FeO 表面で過飽和になっている Fe の活量については報告が無い。Schmalzriedら^[28]は Ag_2S の還元時における Ag イオンの過飽和度を濃淡電池を用いて測定し、核生成前は Ag の活量が $1.017\sim 1.034$ であったと報告していることから、本研究では FeO の表面で過飽和になっている Fe の活量 $a_{\text{Fe}}^{\text{sat}}$ を 1.01 として計算した。酸化皮膜の厚さを $2\ \mu\text{m}$ とすると、還元鉄が FeO 表面に形成する場合が $22300\ \text{s}$ 、下地鉄/FeO 界面に形成する場合が $460\ \text{s}$ を還元に要する。還元鉄が下地鉄/FeO 界面で形成する条件において還元を行うことで、高強度鋼板の不めっきを防止するために必要な酸化皮膜を完全に還元できる可能性がある。第 3 章では、水素濃度が低い場合、下地鉄/FeO 界面における還元鉄の形成が起こり易いことを明らかにした。低い水素濃度の雰囲気を用いることで、表面に還元鉄が形成す

ること無く，下地鉄/FeO 界面における還元鉄の形成を進行させることが可能になると考えられる．

FeO の還元を下地鉄/FeO 界面で進行させる場合，FeO 表面における還元鉄の形成を抑制する必要がある．FeO 表面における還元鉄の核生成を抑制するためには，鉄核の形成に要する Fe の臨界過飽和度が大きいことが望ましい．井口ら^[29]は，鉄核形成の臨界過飽和度は結晶方位によって異なると述べている．第 3 章では，実際に FeO の結晶方位毎と考えられる領域毎に，還元鉄の形成量が異なっていることを示した．FeO 皮膜の結晶方位が，下地鉄の結晶方位によって決定されているならば，FeO 皮膜表面における臨界過飽和度は，下地鋼板の結晶方位に影響されることになる．パネル用鋼板として用いられる IF 鋼は，高い r 値を実現するために，鋼板表面のフェライト粒を {111} 集合組織とした鋼板である．このような鋼板の組織制御が，還元鉄の形成機構に影響すると考えられる．今後は，下地鋼板の結晶方位と FeO の結晶方位の関係の解明，および臨界過飽和度の大きい FeO の結晶方位の解明が，研究課題になると考えられる．

Table 5.1 Oxide thickness formed in oxidation process and conditions in reduction process^[3,5].

| Thickness of oxide | Temperature | Reduction | | Reference |
|------------------------|----------------------------|--------------------|---------|-----------|
| | | Atmosphere | Time | |
| 0.1 ~2 μm | 550~750 $^{\circ}\text{C}$ | 2~25% H_2 | 20~90 s | [3] |
| $\geq 0.8 \mu\text{m}$ | 800 $^{\circ}\text{C}$ | 5% H_2 | 60 s | [5] |

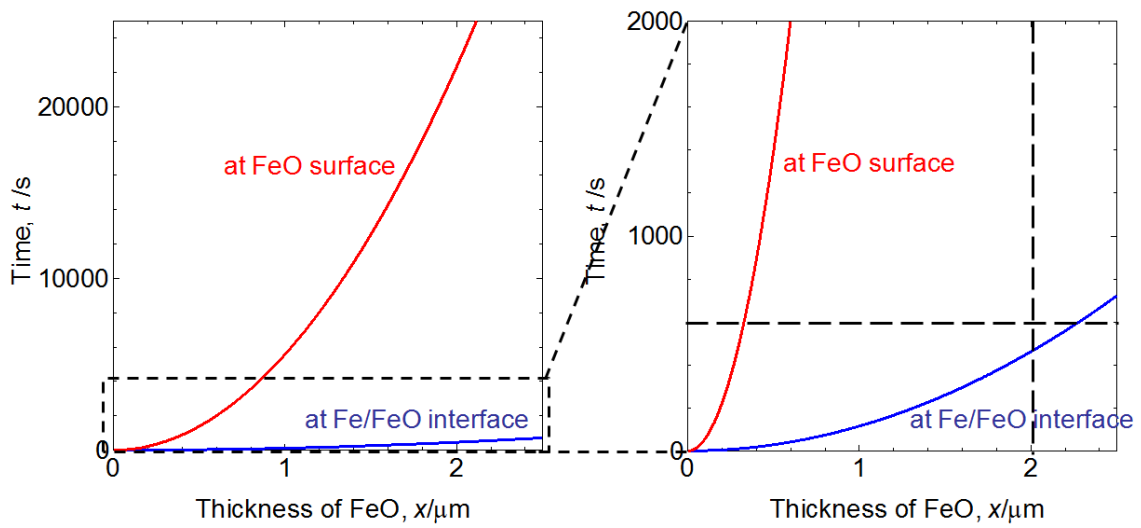


Fig. 5.4 Relation between thickness of FeO and time to reduce the FeO scale.

Table 5.2 Parameters for calculation of reduction rate when reduced Fe formed at FeO surface

| Parameters | | Reference |
|--|------------------------|-----------|
| $d_{\text{Fe}} / \text{kgm}^{-3}$ | 7.874×10^3 | [24] |
| $d_{\text{FeO}} / \text{kgm}^{-3}$ | 5.89×10^3 | [25] |
| N_{O} | 5.51×10^{-6} | [26] |
| $D_{\text{O}} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | 1.99×10^{-11} | [27] |
| $P_{\text{O}_2}^{\text{Fe/FeO}} / \text{Pa}$ | 1.5×10^{-11} | [2] |
| $P_{\text{O}_2}^{\text{atm}} / \text{Pa}$ | 4.6×10^{-16} | |

Table 5.3 Parameters for calculation of reduction rate when reduced Fe formed at Fe/FeO interface

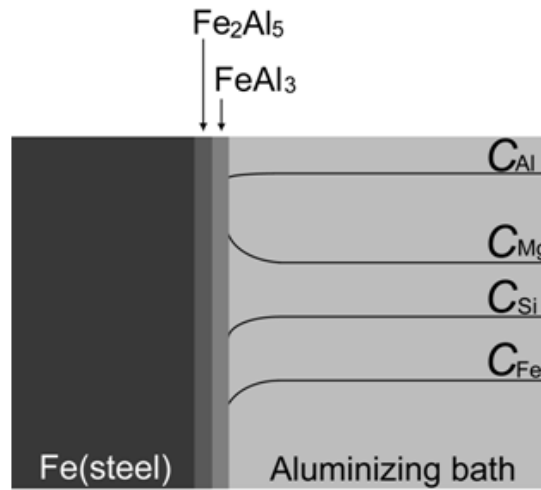
| Parameters | | Reference |
|---|---------------------|-----------|
| $d_{\text{Fe}} / \text{kgm}^{-3}$ | 7.874×10^3 | [24] |
| $d_{\text{FeO}} / \text{kgm}^{-3}$ | 5.89×10^3 | [25] |
| M_{Fe} | 55.85 | [24] |
| M_{FeO} | 71.85 | [24] |
| $D_{\text{Fe}^{2+}} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | 2×10^{-12} | [18] |
| $a_{\text{Fe}}^{\text{sur}}$ | 1.01 | |

5.4 Al-Mg-Si 系合金めっき鋼板のめっき組織

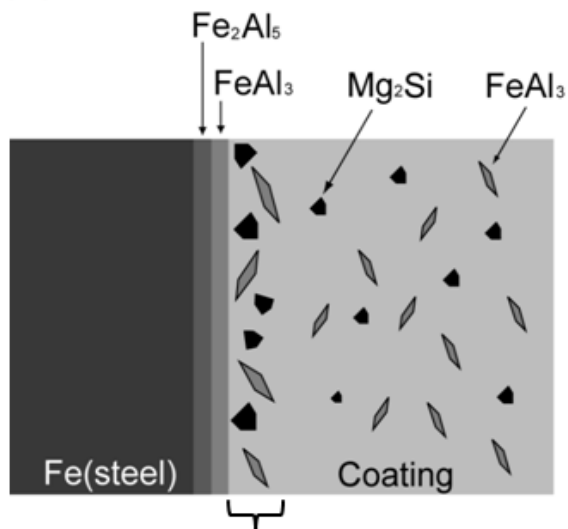
連続溶融めっきプロセスにおいて、鋼板はめっき浴中に数秒間浸漬される。鋼板に Al-Mg-Si 系合金めっきを施すと、鋼板とめっき浴が反応し、金属間化合物層が形成する。この金属間化合物層は鋼板側から Fe_2Al_5 および FeAl_3 であることが知られている^[30]。めっき時間は数秒と短いため、金属間化合物層が形成する反応は界面反応の初期段階に相当する。そのため、めっき浴の鋼板近傍には、濃度境界層が形成していると考えられる。Fig. 5.5 に、めっき浴中の鋼板近傍における各元素の濃度分布の模式図を示す。第 4 章において、Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si 合金浴中の FeAl_3 中には Si が 2 at% 固溶し、Mg 濃度は 0.04 at% 以下であった。 FeAl_3 の形成にはめっき浴中の Al と Si が使用されるため、鋼板近傍の Al 濃度および Si 濃度は、めっき浴組成に比べて低下していると考えられる。めっき浴の大部分は Al であるため、Al の鋼板近傍への供給量は大きく、Al 濃度の低下量は殆ど無いと考えられる。一方、添加元素である Si の濃度は浴組成に比べて大きく低下すると考えられる。反応に寄与しない Mg の濃度は相対的に高くなる。第 4 章では、Fe の溶解度を Mg および Si 濃度の関数として明らかにした。Mg 濃度の上昇および Si 濃度の低下はいずれも、Fe の溶解度を低下させる。めっき浴の鋼板近傍では Fe の溶解度が低下し、 FeAl_3 が晶出しやすい環境にあると考えられる。濃度境界層の外側では、冷却過程で FeAl_3 が晶出するが、鋼板近傍では FeAl_3 の晶出がめっき中にも起こるため、 FeAl_3 が粗大に成長すると考えられる。 FeAl_3 は Mg を含まないため、粗大な FeAl_3 が存在する部分は犠牲防食性に劣る。一方、Mg 濃度はめっき浴組成に比べて相対的に増加しており、Si 濃度はめっき浴組成に比べて低下している。Fig. 5.6 に Al-Mg-Si 3 元系状態図^[31]を示す。この濃度変化により合金組成は過共晶側にシフトし、鋼板近傍のめっき層には粗大な Mg_2Si も存在すると考えられる。粗大な Mg_2Si の晶出は、孔食の起点となりうる。粗大な Mg_2Si の晶出は、Al-Mg-Si 系合金中の Mg 濃度を犠

性防食性の低下が問題とならない程度に下げると共に、Si 濃度を高くすることで抑制可能になると考えられる。また、濃度境界層の厚さやその内部の濃度変化量は、めっき浴の温度や鋼板の通板速度に影響される。耐食性の高い Al-Mg-Si 系合金めっき鋼板の作製には、めっき層の鋼板近傍における組織と濃度境界層の外側の部分の組織が異なることを考慮した、合金設計や操業条件の設定が重要である。

(a) in aluminizing bath



(b) after solidification



coarse FeAl_3 and Mg_2Si

Fig. 5.5 Schematic illustration of (a) concentration distribution of each element in aluminizing bath, (b) solidification structure of coating.

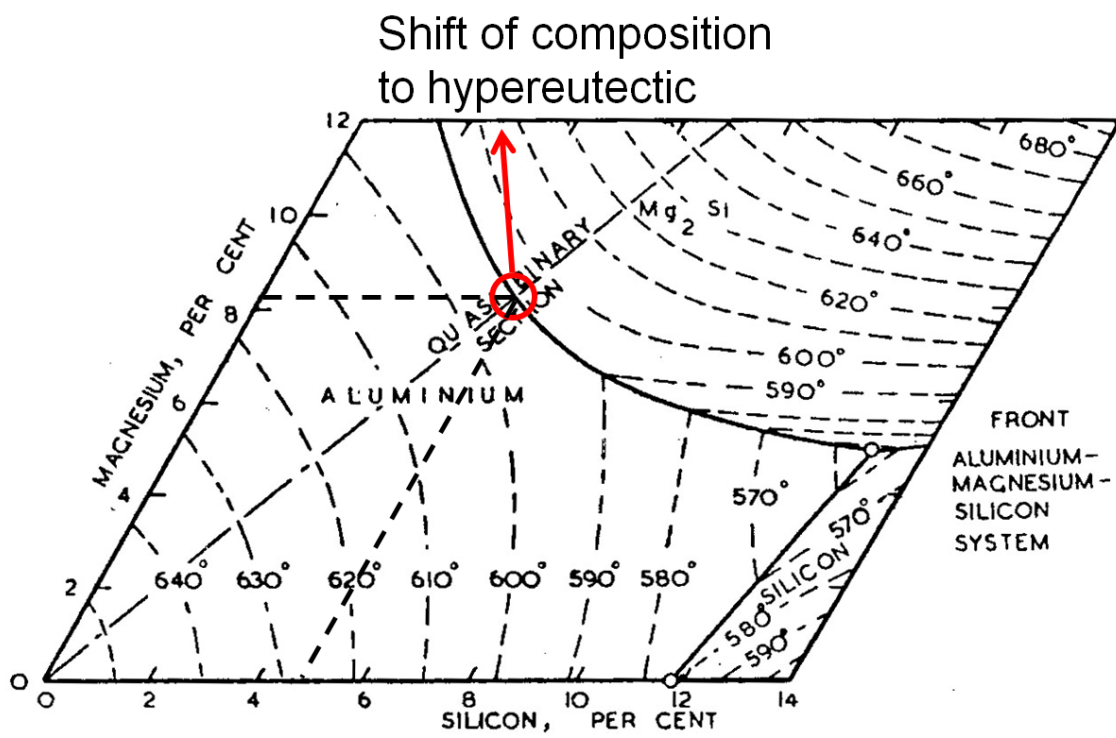


Fig. 5.6 Composition change of molten Al-Mg-Si alloy near steel drawn on Al-Mg-Si ternary phase diagram^[31].

5.5 鋼板/めっき浴界面における，めっき浴中の Si 濃度

第 1 章では，めっき合金に添加させる Si は，鋼板上に形成する金属間化合物層の成長を抑制し，プレス時の加工性の低下を防ぐために添加されていると述べた．そのため，めっき時の金属間化合物層の厚さを制御するためには，液相中の Si 濃度の制御が重要となる．Fig. 5.5(a)に示したように，鋼板近傍のめっき浴中の Si 濃度は，めっき浴の組成に比べて低下していると考えられる．そのため，反応界面におけるめっき浴中の Si 濃度を把握し，最適化する必要がある．第 4 章では，Fe が飽和した Al-Mg-Si 系合金浴は FeAl₃ と平衡することを明らかにした．めっき時の反応界面における局所平衡を仮定すると，平衡時における液相中の Si 濃度と FeAl₃ 中の Si 濃度の関係を用いることで，FeAl₃ 中の Si 濃度からめっき浴中の反応界面における Si 濃度を知ることが可能になると考えられる．平衡時における液相中の Si 濃度の算出には，第 4 章の Table 4.3 から Table 4.8 に示した，973 K で 10.8 ks 保持した試料中の Si 濃度の平均値を用いた．また，FeAl₃ 中の Si 濃度には，Fig. 4.7 から Fig. 4.9 の FeAl₃ 中の Si 濃度を，重量パーセントに換算したものの平均値を使用した．Fig. 5.7 に，FeAl₃ 中の Si 濃度に対する液相中の Si 濃度の関係を表す．測定した濃度範囲内において，FeAl₃ 中の Si 濃度が液相中の Si 濃度に対して直線的に変化すると仮定すると，その関係は以下のように表すことが出来る．

$$C_{\text{Si}}^{\text{Liq}}/\text{mass}\% = 2.66 \times (C_{\text{Si}}^{\text{FeAl}_3}/\text{mass}\%) + 1.13$$
$$(0.6 < C_{\text{Si}}^{\text{FeAl}_3}/\text{mass}\% < 2.0) \quad (5.31)$$

ここで， C_{Si} は Si の重量パーセント濃度である．この関係を用いることで，反応界面におけるめっき浴中の Si 濃度を把握することが可能になる．

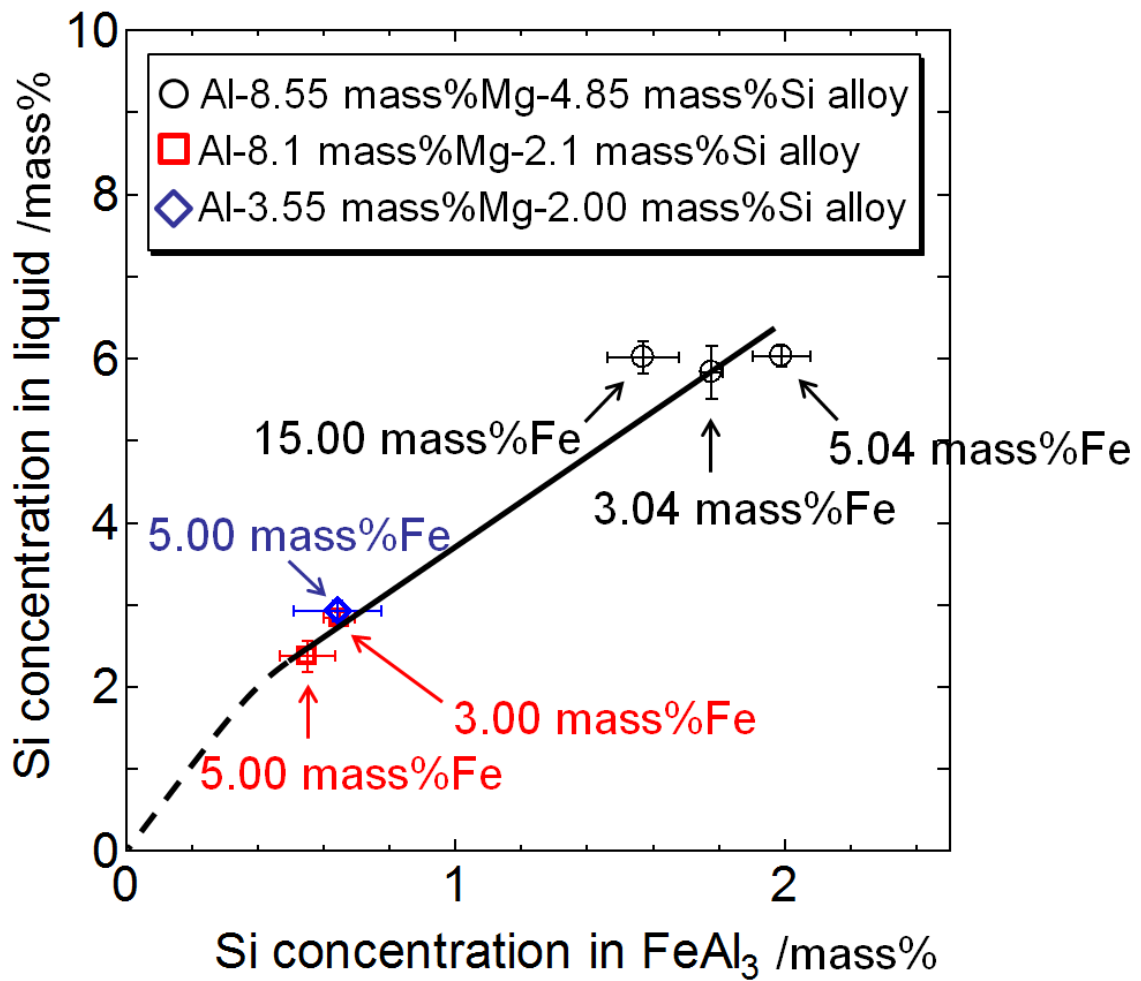


Fig. 5.7 Silicon concentration in liquid as a function of silicon concentration in FeAl₃ in equilibrium at 973 K.

5.6 結言

本章では、第2章から第4章で得られた知見を基に、Al-Mg-Si系合金を用いた連続溶融めっきプロセスに関する提言を行った。

酸化皮膜の形成量を安定させるためには、皮膜表面に形成する酸化物を特定することが重要であることから、皮膜表面の酸素ポテンシャルが安定する条件で作業すべきである。酸化工程において皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定し、その値が緩衝性の低い酸素ポテンシャルに留まらないように、酸化温度や雰囲気を制御することが重要である。

還元工程では、還元雰囲気中の水素濃度を低くし、下地鉄/FeO界面で還元鉄を形成させることで、不めっきを防止するために必要な厚さの鉄系酸化皮膜を完全に還元することが可能になる。

鋼板をめっき浴に浸漬した際に、鋼板近傍のめっき浴中に濃度境界層が形成し、鋼板近傍の凝固組織は粗大な FeAl_3 および Mg_2Si を含有する組織になると考えられる。孔食の要因となりうる粗大な Mg_2Si の晶出は、合金組成を低Mg濃度かつ高Si濃度側に調整することで抑制可能になる。

鋼板にAl-Mg-Si系合金めっきを施した際に形成する金属間化合物層の厚さの制御が、プレス加工性に優れためっき鋼板の製造に重要であることから、Al-Mg-Si系合金浴中のSi濃度と、 FeAl_3 中のSi濃度の関係を明らかにした。反応界面における局所平衡を仮定することで、製造された鋼板上の FeAl_3 中のSi濃度から反応界面におけるめっき浴中のSi濃度を把握できるようになり、めっき浴中に添加するSi濃度を最適化するためのフィードバックが可能になる。

第 5 章の参考文献

- [1]武津典彦, 臼杵 哲, 幸塚善作, 日本金属学会誌, **40**, 12, pp1263-1270 (1976).
- [2]I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances Third Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1995).
- [3]特許 2970445
- [4]特許 3255765
- [5]特許 3981068
- [6]特許 4701852
- [7]特許 4972775
- [8]特開 2007-31806
- [9]Neil Birks, Gerald H. Meier and Frederick S. Pettit, Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, p85 (2006).
- [10]D. H. St. John and P. C. Hayes, *Metallurgical Transactions B*, **13B**, pp117-124 (1982).
- [11]D. H. St. John, S. P. Matthew and P. C. Hayes, *Metallurgical Transactions B*, **15B**, pp701-708 (1982).
- [12]S. El. Moujahid and A. Rist, *Metallurgical Transactions B*, **19B**, pp787-802 (1988).
- [13]特許 4718381
- [14]特開 2001-335909
- [15]小野田守, 佐々木晃, 嶺浩紀, 徳田昌則, 東北大學選鑛製錬研究所彙報, **24**(1/2), pp91-103 (1969).
- [16]徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康, 鉄と鋼, **56**(14), pp1899-1915 (1970).

- [17]Hermann Schmalzried, translated by A. D. Pelton, *Solid State Reactions*, Academic Press Inc., New York and London, p195 (1974).
- [18]S. Mrowec and A. Podgorecka, *Journal of Materials Science*, **22**, pp4181-4189 (1987).
- [19]特開 2011-126064
- [20]特開 2011-256406
- [21]特開 2012-12703
- [22]特開 2012-17500
- [23]特開 2012-97326
- [24]理科年表第 78 冊, 国立天文台編, 丸善, 東京, pp360-361, p367(1980).
- [25]ICDD:01-089-0687
- [26]Jun Takada, Sadahiro Yamamoto, Shiomi Kikuchi and Masao Adachi, *Metallurgical Transactions A*, **17A**, pp221-229 (1986).
- [27]Jun Takada and Masao Adachi, *Journal of Materials Science*, **21**, pp2133-2137 (1986).
- [28]Hermann Schmalzried and Carl Wagner, *Transactions of the metallurgical society of AIME*, **227**, pp539-540 (1963).
- [30]高田尚紀, 西本真仏, 竹山雅夫, 小林 寛, *CAMP-ISIJ*, **23**, p363 (2010).
- [31]H. W. L. Phillips: *J. Inst. Met.*, **72**, pp151-227 (1946).

第 6 章

結論

自動車用表面処理鋼板に用いられる亜鉛は安定供給が懸念される材料であることから、Al-Mg-Si 系合金による代替が期待されている。本論文では、鋼板の酸化時における皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定、酸化鉄の還元機構の解明、およびめっき浴中の Fe の溶解度の決定を行った。これらの結果をふまえ、Al-Mg-Si 系合金を用いた連続溶融めっきプロセスの構築に向けた提言を行った。

本論文の各章を総括すると、以下のようなになる。

第 1 章「緒論」では、自動車用鋼板のめっき材料である亜鉛の長期的な供給が懸念されることから、新たな代替材料として提案されている Al-Mg-Si 系合金を紹介し、この合金が高い耐食性を有していると述べた。連続溶融めっきプロセスにおける、鋼板の酸化・還元前処理およびめっき時の初期反応における課題を明らかにし、本論文の目的と構成を述べた。

第 2 章「高温酸化処理過程における高温酸化皮膜表面の酸素ポテンシャル」では、高温酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定するために、CaO 安定化 ZrO₂ を用いた酸素濃淡電池を開発した。1123 K, CO₂-1%O₂ 雰囲気中において、Fe-1.5 mass%Mn 鋼上に形成する鉄系酸化皮膜表面の酸素ポテンシャルを測定した。酸化皮膜の成長が酸化ガスの供給または解離反応に律速される酸化の初期段階では、皮膜表面の酸素ポテンシャルは雰囲気の酸素ポテンシャルに比べて低下し

ていた。試料上に形成していた酸化皮膜の解析結果と、皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定結果の比較から、皮膜表面に形成している酸化物は皮膜表面の酸素ポテンシャルにより決定できることを明らかにした。

第 3 章「高温酸化処理により形成した鉄系酸化物の還元機構」では、連続溶融めっきプロセスにおける還元工程の条件において、FeO 皮膜を還元した際の還元鉄の形成機構を明らかにすることを目的に、純鉄の酸化により形成させた FeO 皮膜を、1123 K, Ar-5%H₂-0.6%H₂O および Ar-20%H₂-0.6%H₂O 雰囲気で還元した。この条件では、緻密な還元鉄が FeO 表面に形成し、これらが成長・合体することで FeO 表面を被覆していくことを明らかにした。還元による重量減少量と、還元鉄の被覆率の関係から、下地鉄/FeO 界面における還元鉄の形成は、低い水素濃度の雰囲気で起こり易いことを明らかにした。

第 4 章「973 K における Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度」では、973 K において Mg および Si 濃度を変えた 3 種類の Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度を測定した。Al-Mg-Si 系合金浴中の Fe の溶解度を、Mg および Si 濃度の関数として以下のように決定した。

$$C_{\text{Fe}}/\text{mass}\% = -(0.14 \pm 0.00) \times (C_{\text{Mg}}/\text{mass}\%) + (0.02 \pm 0.01) \times (C_{\text{Si}}/\text{mass}\%) + (2.74 \pm 0.03) \\ (2.9 < C_{\text{Mg}}/\text{mass}\% < 10.6, 2.0 < C_{\text{Si}}/\text{mass}\% < 7.8)$$

また、溶解度以上の Fe 濃度において液相と平衡する固相は、Si が固溶した FeAl₃ であることを明らかにした。

第 5 章「Al-Mg-Si 系合金を用いた溶融めっきプロセスに関する提言」では、酸化工程で形成する酸化皮膜の厚さを制御するためには、皮膜表面に形成させ

る酸化物の制御が重要であることから、皮膜表面の酸素ポテンシャルの測定を酸化工程で行い、皮膜表面の酸素ポテンシャルが緩衝性の低い酸素ポテンシャル領域に留まらないように、酸化温度や雰囲気調整することが重要であると述べた。FeO の還元によって形成する還元鉄が FeO 表面に形成する場合および下地鉄/FeO 界面に形成する場合の還元速度の計算結果と、めっきの抑制に必要な酸化皮膜の厚さおよび還元工程の滞在時間の制約との比較から、雰囲気の水素濃度を低くし、還元鉄が下地鉄/FeO 界面で形成するように還元を進行させることで、酸化皮膜を完全に還元できる可能性があることを示した。めっき工程では、鋼板上に金属間化合物層が形成する反応が起こるため、鋼板近傍において濃度境界層が形成し、めっき層の鋼板近傍の凝固組織はめっき浴の凝固組織に比べて粗大な FeAl₃ および Mg₂Si 有する組織になることを指摘するとともに、孔食の起点となる粗大な Mg₂Si の晶出は、合金組成を低 Mg 濃度かつ高 Si 濃度側に調整することで抑制可能であると述べた。また、金属間化合物層の成長速度を制御するためにはめっき浴中の反応界面における Si 濃度を制御することが重要であることから、反応界面における局所平衡を仮定し、平衡時における液相中の Si 濃度と FeAl₃ 中の Si 濃度の関係式を用いることで、FeAl₃ 中の Si 濃度からめっき浴中の反応界面における Si 濃度が推定可能であることを述べた。

第 6 章「結論」では、本論文の各章を総括した。

表目次

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Chemical composition of Fe-1.5 mass%Mn steel | 34 |
| 3.1 | Coverage of reduced Fe | 93 |
| 4.1 | Summary of compositions of Al-Mg-Si alloys and nominal Fe concentrations | 103 |
| 4.2 | Results of concentration measurement of samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy with 1.05 mass%Fe | 117 |
| 4.3 | Results of concentration measurement of samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy with 3.04 mass%Fe | 118 |
| 4.4 | Results of concentration measurement of samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy with 5.04 mass%Fe | 119 |
| 4.5 | Results of concentration measurement of samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy with 15.00 mass%Fe | 120 |
| 4.6 | Results of concentration measurement of samples of Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si alloy with 3.00 mass%Fe | 121 |
| 4.7 | Results of concentration measurement of samples of Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si alloy with 5.00 mass%Fe | 122 |
| 4.8 | Results of concentration measurement of samples of Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si alloy with 5.00 mass%Fe | 123 |
| 5.1 | Oxide thickness formed in oxidation process and conditions in reduction process ^[3,5] | 149 |
| 5.2 | Parameters for calculation of reduction rate when reduced Fe formed at FeO surface | 150 |
| 5.3 | Parameters for calculation of reduction rate when reduced Fe formed at Fe/FeO interface | 150 |

目次

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Fuel efficiency of new automobiles produced in each year and legal provision of fuel efficiency in Japan ^[1] . | 4 |
| 1.2 | Fraction of application of each tensile strength grade of high strength steel to automobile's body in 2004 and its forecast in 2014 ^[4] . | 4 |
| 1.3 | Development of surface treated steels and transition of targets of corrosion protection of automobile's body ^[5] . | 6 |
| 1.4 | World share of (a) production of zinc ore and (b) consumption of metal zinc in 2011 ^[7] . | 8 |
| 1.5 | Configuration of the thesis. | 17 |
| 2.1 | Fig. 2.1 Schematic illustration of chemical potential of oxygen inside and outside of oxide scale whose growth rate is rate-determined by (a) gaseous diffusion or dissociation reaction and (b) ionic diffusion of constituent ion in oxide scale. | 26 |
| 2.2 | Schematic illustration of oxygen concentration cell developed by Akiba <i>et al.</i> ^[3] | 27 |
| 2.3 | Schematic illustration of oxygen concentration cell developed in this study. (a) whole of cell (b) a part of connection of CSZ rod and CSZ tube. | 31 |
| 2.4 | Oxygen concentration cell. (a) appearance (b) top-view of tip of a CSZ rod. | 34 |
| 2.5 | Schematic illustration of experimental apparatus. | 35 |
| 2.6 | Schematic representation of procedure of measurement of chemical potential of oxygen at surface of oxide scale. (a)before oxidation test and after oxidation test, (b)during oxidation test and (c)during measurement of chemical potential of oxygen at the surface of oxide scale. | 36 |
| 2.7 | Temperature and chemical potential of oxygen in atmosphere during oxidation test for 3840 s. | 38 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.8 | Schematic illustration of gas flow during a measurement of chemical potential of oxygen at surface of oxide scale. | 39 |
| 2.9 | Electromotive force generated in oxygen concentration cell during oxidation test for 3840 s. | 41 |
| 2.10 | XRD patterns of oxidized samples. | 42 |
| 2.11 | Backscattered electron images of cross section of oxidized samples. | 43 |
| 2.12 | Thickness of oxide scale as a function of oxidation time. | 44 |
| 2.13 | Chemical potential of oxygen at surface of oxide scale as a function of oxidation time. | 46 |
| 3.1 | Schematic illustration of experimental apparatus. | 55 |
| 3.2 | Appearance of sample oxidized for 230.4 ks. | 57 |
| 3.3 | XRD pattern of sample oxidized for 230.4 ks. | 57 |
| 3.4 | Mass gain of samples per unit area as a function of oxidation time. | 58 |
| 3.5 | SE image of surface of sample oxidized for 230.4 ks. | 58 |
| 3.6 | SE images of cross section of sample oxidized for 230.4 ks. | 59 |
| 3.7 | Appearances of samples reduced in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture. | 62 |
| 3.8 | XRD patterns of samples reduced in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture. | 63 |
| 3.9 | Weight changes per unit area of samples reduced in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture as a function of time. | 63 |
| 3.10 | SE and BE images of surface of sample reduced for 120 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture. | 64 |
| 3.11 | SE images of surface of sample reduced for 120 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture. | 64 |
| 3.12 | SE images of surface of sample reduced for 240 s in Ar-5% H_2 -0.6% H_2O gas mixture. | 65 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.13 | SE images of surface of sample reduced for 960 s in Ar-5%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 66 |
| 3.14 | BE images of cross section of sample reduced for 960 s in Ar-5%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 67 |
| 3.15 | Appearances of samples reduced in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 70 |
| 3.16 | XRD patterns of samples reduced in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 71 |
| 3.17 | Weight changes per unit area of samples reduced in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture as a function of time. | 71 |
| 3.18 | SE and BE images of surface of sample reduced for 120 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 72 |
| 3.19 | SE images of surface of sample reduced for 120 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 72 |
| 3.20 | SE images of surface of sample reduced for 240 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 73 |
| 3.21 | SE images of surface of sample reduced for 960 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 74 |
| 3.22 | SE and BE images of surface of sample reduced for 960 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 74 |
| 3.23 | BE image of cross section of sample reduced for 240 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 75 |
| 3.24 | BE images of cross section of sample reduced for 960 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixture. | 75 |
| 3.25 | Schematic illustration of reduction of FeO. (a) reduction reaction of FeO by hydrogen (b) nucleation of reduced Fe on the surface of FeO, and (c) growth of reduced Fe on the surface of FeO. | 78 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.26 | Schematic illustration of formation of reduced Fe and relation between mass change in reduction and coverage of Fe (a)formation of Fe at surface of FeO and (b)formation of Fe at substrate/FeO interface. | 81 |
| 3.27 | Images of surface of reduced FeO for 120 s in Ar-5%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixtures. (a) BE images (b) for measurement of coverage of reduced Fe. | 84 |
| 3.28 | Images of surface of reduced FeO for 960 s in Ar-5%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixtures. (a) BE images (b) for measurement of coverage of reduced Fe. | 86 |
| 3.29 | Images of surface of reduced FeO for 120 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixtures. (a) BE images (b) for measurement of coverage of reduced Fe. | 89 |
| 3.30 | Images of surface of the reduced FeO for 960 s in Ar-20%H ₂ -0.6%H ₂ O gas mixtures. (a) BE images (b) for measurement of coverage of reduced Fe. | 92 |
| 3.31 | Coverage of reduced Fe as a function of reduction time. | 93 |
| 3.32 | Relation between mass change in reduction and coverage of Fe. | 94 |
| 4.1 | Liquidus surface of Al-Mg-Si ternary system ^[1] . | 101 |
| 4.2 | Comparison of continuous Al-Mg-Si coating process with conventional galvanizing process ^[1] . | 102 |
| 4.3 | Liquidus surface of Al-Si-Fe-8 mass%Mg quaternary system ^[3] . | 102 |
| 4.4 | Schematic illustration of experimental apparatus. | 105 |
| 4.5 | XRD patterns of ingots of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si (a) with 1.05 mass%Fe (b) with 3.04 mass%Fe (c) with 5.04 mass%Fe, and (d) with 15.00 mass%Fe. | 108 |
| 4.6 | XRD patterns of ingots of Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si (a) with 3.00 mass%Fe, and (b) with 5.00 mass%Fe. | 109 |
| 4.7 | XRD pattern of ingot of Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si with 5.00 mass%Fe. | 109 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.8 | Appearances of polished cross section of ingots of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si (a) with 1.05 mass%Fe (b) with 5.04 mass%Fe. | 110 |
| 4.9 | Optical micrographs and chemical composition of large phases in ingots of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si (a) without Fe (b) with 1.05 mass%Fe (c) with 3.04 mass%Fe (d) with 5.04 mass%Fe, and (e)(f) with 15.00 mass%Fe. | 111 |
| 4.10 | Optical micrographs and chemical composition of large phases in ingots of Al-8.1 mass%Mg-2.1 mass%Si (a) with 3.00 mass%Fe (b) with 5.00 mass%Fe. | 112 |
| 4.11 | Optical micrograph and chemical composition of large phases in ingot of Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si with 5.00 mass%Fe. | 112 |
| 4.12 | Optical micrograph of sample of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si with 5.04 mass%Fe after holding at 973 K for 10.8 ks. | 115 |
| 4.13 | Appearances of polished cross section of sample of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si with 5.04 mass%Fe after holding at 973 K for 10.8 ks. | 116 |
| 4.14 | Fe concentrations in samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy (a) with 1.05 mass%Fe, (b) with 3.04 mass%Fe, (c) with 5.04 mass%Fe and (d) with 15.00 mass%Fe. | 124 |
| 4.15 | Fe concentrations in samples of Al-8.55 mass%Mg-4.85 mass%Si alloy at 973 K. (a) with 3.00 mass%Fe and (b) with 5.00 mass%Fe. | 125 |
| 4.16 | Fe concentrations in samples of Al-3.53 mass%Mg-2.00 mass%Si alloy with 5.00 mass%Fe at 973 K. | 125 |
| 4.17 | Fe concentrations in the samples as functions of Mg and Si concentrations. | 128 |
| 5.1 | (a)Relation between buffer capacity of gas mixture of CO-CO ₂ and chemical potential of oxygen in atmosphere at 1123 K and (b) chemical potential of oxygen at the surface of the oxide scale shown in Fig. 2.13. | 137 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.2 | Relation between buffer capacities of CO-CO ₂ , H ₂ -H ₂ O and Ar-O ₂ gas mixtures and partial pressure of oxygen at 923 K and 1123 K. | 138 |
| 5.3 | Schematic illustration of mass transport when reduced iron formed at (a)Fe/FeO interface and (b)surface of FeO. | 142 |
| 5.4 | Relation between thickness of FeO and time to reduce the FeO scale. | 149 |
| 5.5 | Schematic illustration of (a) concentration distribution of each element in aluminizing bath, (b) solidification structure of coating. | 153 |
| 5.6 | Composition change of molten Al-Mg-Si alloy near steel drawn on Al-Mg-Si ternary phase diagram ^[31] . | 154 |
| 5.7 | Silicon concentration in liquid as a function of silicon concentration in FeAl ₃ in equilibrium at 973 K. | 156 |

謝辞

本論文の第2章および第4章は、文部科学省・元素戦略プロジェクト「亜鉛に替わる溶融 Al 合金めっきによる表面処理鋼板の開発」によって行われた研究の一部です。ここに、感謝の意を表します。また、本研究を行い、本論文をまとめるにあたり、多くの方から御指導、御鞭撻を賜りました。ここに感謝の辞を述べさせていただきます。

指導教員である東京工業大学理事・副学長 丸山俊夫博士におかれましては、学部4年生から6年間、懇切丁寧な御指導をして頂きました。実験の取り組み方から研究の進め方、実験データの考え方など実に多くの御指導をして頂きました。先生から御指導をして頂く毎に、自らの不勉強を痛感しましたが、今では一研究者として成長するための励ましであったと感じております。先生から教えて頂いた研究哲学を胸に、今後の研究に精進したいと思います。

指導教員である東京工業大学准教授 河村憲一博士におかれましては、学部4年生から6年間、懇切丁寧な御指導をして頂きました。実験を行う上での改良に関するアドバイスや、実験結果を様々な視点から考慮した上での御指導により、本論文をまとめることが出来たと感じております。特に、第4章の実験装置を作製する際には、多くのご助言を頂いたことを感謝致します。

東京工業大学教授 竹山雅夫博士におかれましては、博士論文の審査員として多くのご助言を賜りました。特に、鋼板の組織制御に関する観点からのご助言は、自らの勉強不足を痛感しましたが、自動車用鋼板に関する本論文をまとめる上で重要な御指摘でした。また、元素戦略プロジェクトの研究会等においても、様々なアドバイスをして頂きました。深く感謝致します。

東京工業大学教授 須佐匡裕博士におかれましては、博士論文の審査員として多くのご助言を賜りました。博士論文の全体像の構成やまとめ方に対するご助言は、博士論文を完成させる上で非常に勉強になったとともに、自らの研究を俯瞰する重要性を学ばせて頂きました。深く感謝致します。

東京工業大学准教授 小林能直博士におかれましては、博士論文の各章における詳細なデータの考え方に対するご助言を頂きました。博士論文の内容をより精緻にまとめる上で非常に有益なご助言でした。深く感謝致します。

東京工業大学名誉教授 水流 徹博士におかれましては、元素戦略プロジェクトのプロジェクトリーダーとして、研究会などの機会に多くのご助言を頂きました。特に、第2章および第4章の内容について、研究会で頂いたご助言は研究を進める上で大変参考になりました。深く感謝致します。

東京工業大学教授 里 達雄博士におかれましては、元素戦略プロジェクトの研究会などの機会に多くのご助言を頂きました。第4章で用いたAI合金を提供して頂くとともに、AI合金の凝固組織の見方についての先生のご助言は大変勉強になりました。深く感謝致します。

JFE スチール株式会社 藤田 栄博士におかれましては、元素戦略プロジェクトの研究会などの機会に多くのご助言を頂きました。特に第2章および第4章の内容についての工業的重要性を指摘して頂くとともに、励ましの言葉をかけて頂いたことで、高い意識を持って研究を進めることができました。深く感謝致します。

東京工業大学助教 上田光敏博士におかれましては、学部4年から大変お世話になりました。研究内容に関する議論では、非常に多くのご助言を頂くと共に、自らの不勉強を痛感する程に叱責して頂いたことは、博士課程の学生としてあるべき姿勢を考えさせられました。また、論文投稿等の際に、和文・英文の書き方を厳しく指導して頂いた事は、大変勉強になりました。深く感謝致します。

JFE スチール株式会社 藤田紘司氏におかれましては、第2章のデータを提供して頂いた事を深く感謝致します。元素戦略プロジェクトの研究を進める上で共に議論を重ねた日々は若き日の良き思い出です。ありがとうございました。

新日鐵住金株式会社 秋葉浩二郎博士におかれましては、研究室の博士課程の先輩として、学会や研究会などでお会いした際に、常に励ましの言葉を頂き

ました。自らの夢や考え方を素直に相談できる先輩がいたことは、大きな心の支えでした。深く感謝致します。

JFE スチール株式会社 田中 稔博士におかれましては、学部4年から博士1年までの4年間の研究室生活だけではなく、修了された後も暖かく励まして頂きました。特に、研究室生活を共にした際には、社会人として必要な姿勢を学ばせて頂いただけではなく、学生の上に立つ者としての姿勢を勉強させて頂きました。深く感謝致します。

台湾保来得株式会社 黄 維彬博士におかれましては、学部4年から博士2年までの5年間の研究室生活において、大変お世話になりました。研究に関する議論だけではなく、研究生活を送る上での悩みなどを正直に打ち明けられる先輩がいた事は、大きな心の支えでした。修了後も、お会いする度に暖かい励ましの言葉を頂いたことで、博士課程の生活を送ることが出来たと思います。深く感謝致します。

Imperial College London 教授 Alan Atkinson 博士におかれましては、3ヶ月の留学願いを快諾して頂くとともに、滞在中に多くの議論をする機会を与えて頂きました。また、様々な測定装置などを使用する際には迅速な対応をして頂き、円滑に研究生活を送ることが出来ました。深く感謝致します。

東京工業大学助教 渡辺 玄博士を始めとした林研究室の皆様には、蛍光 X線分析装置の使用に際しましてお世話になりました。多くの測定を行うために、夜分まで装置を使用することがありましたが、快く使用させて頂いたことで研究を円滑に進めることができました。感謝致します。

修士課程2年 伊藤裕理氏には本論文の4章のデータの一部を提供して頂くとともに、研究を進めるにあたって多くの議論が出来たことで、私自身の研究に関する理解を深める事が出来たと感じています。熱力学の勉学に熱心に励んでくれた優秀な後輩と研究できたことは良い思い出です。ありがとうございました。

修士課程2年 橋本卓也氏には本論文の3章のデータを提供して頂くとともに、実験全般を手伝って頂きました。特に、実験雰囲気制御の制御を始めとした作

業の多くを夜遅くまで遂行してくれる後輩がいた事で、研究を円滑に進めることが出来ました。修士2年度から、共同研究を始めたにもかかわらず、研究背景や目的、実験内容に至るまで熱心に勉強し、対等に議論できる後輩がいたことは、研究を進める上での大きな心の支えでした。深く感謝致します。

博士課程3年 Lyta 氏, Tedi Kurniawan 氏とは博士課程における研究生活や学会の時間を共有する中で、お互いに励まし合えたことで、辛い時も頑張ることが出来たと感じております。ありがとうございました。

日々の生活を共にした丸山・河村研究室の学生・卒業生の方々には、多大なるご協力を頂いたとともに、楽しい研究室生活を送ることができました。卒業生におかれましては、修了後にお会いする度に、博士課程の研究活動に対する励ましの言葉を頂きました。感謝致します。

最後に、学位取得に深い理解を示し、経済面や普段の生活を全面的に支えて頂いた両親に心から感謝致します。

2013年3月