

© 1982 ISIJ

論文

シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性に及ぼす 酸化-還元条件の影響

広瀬 祐輔*・戸川 博*・住谷 次郎*

Effects of Oxidation-reduction Heating Conditions on Wetting Characteristics of Silicon Containing Steel with Molten Zinc

Yusuke HIROSE, Hiroshi TOGAWA, and Jiro SUMIYA

Synopsis :

Effects of Si content in steel and the condition of partially- or non-oxidizing treatment followed by reduction treatment on dynamic wetting characteristics of Si-containing steels immersed in a molten zinc bath were studied by means of a partially- or non-oxidizing furnace simulator and a measuring instrument of gas reduction type meniscograph.

1) Steels containing 0.83% Si exhibited a good wettability when they were oxidized partially at an air/fuel ratio of 1.05 or more, which formed an oxide film of visible thickness and then reduced for 30 to 40s at 700°C.

2) The zinc wettability of Si-containing steels well corresponded to the degree of formation of Fe containing oxygen, namely Fe(O) and also the degree of Si enrichment at the steel surface layer which was composed of $(\text{FeO})_2 \text{SiO}_2$.

3) The surface topography of steels changed in accordance with the air/fuel ratio during the partially-oxidizing treatment, Si content in steels and reduction treatment conditions. The rougher and more porous the surface morphology, the greater the initial wetting rate of the steels.

1. 緒 言

一般に高張力鋼の溶融 Zn めつきにおいては、めつき浴に浸漬する前の $\text{H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中での短時間加熱によつて、鋼中の Si, Al, Cr, Mn などの易酸化性元素が酸化物として鋼板表層に濃化し、めつきぬれ性を阻害するという問題が提起されている。従来、こうした Si, Al, Cr あるいは Mn を含む高張力鋼板の溶融 Zn めつき性については、焼鈍済みまたは未焼鈍状態の鋼板を、直接に $\text{H}_2\text{-N}_2$ ガス中で加熱し、そのときのめつき現象、めつき層の密着性低下、あるいは鋼板表層への元素の濃化現象を研究した例が多い。

ところで、代表的な連続めつき方式である Armco-Sendzimir 方式あるいは無酸化炉方式の溶融 Zn めつきのように、弱(無)酸化-還元加熱工程を経た場合の鋼板の表層構造^{1)~3)}は、従来研究されてきた弱(無)酸化処理を付与しない場合のそれとは、形態的にもまた組成的にも著しく異なり、その結果として Zn 浴による鋼板のぬれ特性も相違していると考えられる。

筆者らは良好な溶融 Zn めつき鋼板を製造するに必要

な基本指標の一つとして、溶融 Zn による鋼板のぬれ性の良否を採用し、この Zn ぬれ性に及ぼす鋼板皮膜構造の影響について一連の研究を行つてきている。今までに、自製のガス還元型メニスコグラフ測定装置を使用して一般リムド鋼板のぬれ特性を測定した結果を報告した⁴⁾。さらに Si 含有鋼板を予備加熱しないで直接に $\text{H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で還元加熱すると、鋼中 Si 含有量、還元加熱雰囲気、還元加熱前の鋼板の表面状態および還元加熱条件などの諸要因に依存して鋼板表層への Si の濃化挙動が変化し、最終的には鋼板表層において O を固溶した $\alpha\text{-Fe}$ および Si の選択酸化による $(\text{FeO})_2 \text{SiO}_2$ あるいは SiO_x などが生成され、その Zn ぬれ性を著しく低下させることについても報告した⁵⁾。

本報は、還元加熱の前処理として Armco-Sendzimir 式連続めつきラインを模した弱(無)酸化処理を Si 含有鋼板に付与したときの、その後の還元加熱条件に依存して変化する Zn ぬれ性の動特性を、鋼板の表層皮膜の組成的、形態的变化と関連づけて調査したものであり、それによつて Si 含有鋼板の Zn ぬれ性が弱(無)酸化-還元加熱条件に依存して変化する機構を明らかにしよう

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 24 日受付 (Received Dec. 24, 1981)

* 日新製鋼(株)製品研究開発センター (現: 阪神研究所) (Product Research and Development Center, Now Hanshin R & D Laboratory, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

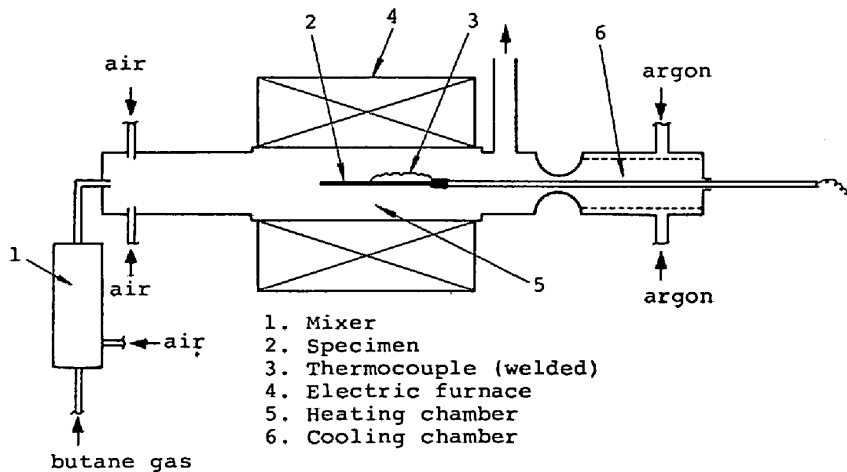


Fig. 1. Partially oxidizing or non-oxidizing preheating simulator.

Table 1. Partially oxidizing or non-oxidizing heating conditions.

Fuel	Butane gas
Air/fuel ratio	0.64~1.20
Furnace temperature (°C)	1,250
Steel sheet temperature (°C)	650
Heating rate (°C/S)	about 80
Holding time (S)	0
Cooling rate (°C/S)	about 20

とするものである。

2. 供試材および実験方法

電解 Fe を基材として前報⁵⁾と同様に 30 kg 高周波溶解炉を用いて Si 量の異なる 6 鋼種 (Si; 0.02~1.19 wt%) を溶製した。前報と同じ条件での熱間鍛伸, 熱延, 酸洗および冷延により鋼塊を 0.6 mm 厚にまで加工した。冷延後, #220 ペーパー研磨で表面を調整し, 脱脂, 乾燥して供試材とした。弱(無)酸化処理は, 熱電対を溶接した供試材を Fig. 1 に示す弱(無)酸化炉シミュレート装置にセットして行つた。すなわちノルマル・ブタン燃焼ガス中で Table 1 に示す条件で加熱した後, ただちに冷却室に引き出して, 清浄な室温の Ar ガスを吹きつけて 120°C まで冷却した。そのときの空燃比の大小による燃焼廃ガスの組成は Fig. 2 に示すとおりで, 空燃比 1.00 以上になるとフリー O₂ の増加及び CO₂ の減少がみられる。

弱(無)酸化処理後, 前報と同様に Photo. 1 に示す自製のガス還元型メニスコグラフ測定装置を用いて, H₂-N₂ 雰囲気ガス中で短時間, 還元加熱した後の Zn 浴によるぬれ性を測定した。さらに鋼板の表層皮膜を AES, ESCA, RHEED を用いて分析, 同定した。一部の供試片については, SEM を用いて鋼板表面の微細形状を観

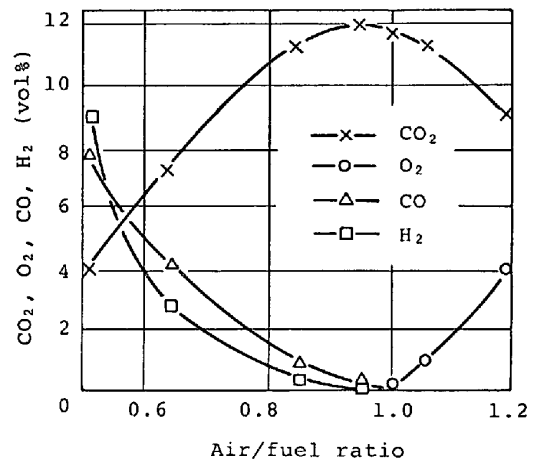


Fig. 2. Relation between air/fuel ratio and composition of waste gases.

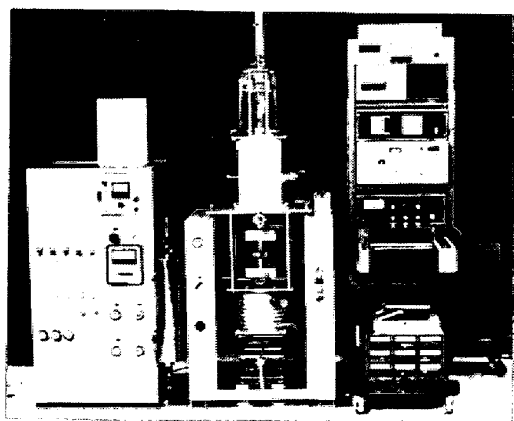


Photo. 1. Gas reduction type meniscograph.

察した。

なお弱(無)酸化処理後の還元加熱条件, Zn 浴によるぬれ性の測定条件, 弱(無)酸化後および還元加熱後の鋼板の表層皮膜の分析条件はすべて前報と同じである。

3. 実験結果

3.1 Zn 浴によるぬれ特性に及ぼす弱(無)酸化処理条件の影響

還元加熱を 700°C , 30 s 一定とすると, Si 含有鋼板の Zn ぬれ性はその予備処理条件に依存して変化することは既に報告した⁵⁾. すなわち, 還元加熱前にペーパー研磨した場合には, 鋼中 Si 量の増加とともにぬれの付着張力は著るしく低下するのに対して, 空燃比 1.05 の弱酸化性雰囲気中で予備的に急速加熱した場合には, 鋼中 Si 量の多少には関係なく 600 dyn/cm 以上の付着張力を示し, 良好なぬれ性を有していた. そこで, この弱(無)酸化処理時の空燃比の大小に応じて, Si 含有鋼板の Zn ぬれ性がどのように変化するかを調査した. Fig. 3 に示すように, 0.02%Si 含有鋼板ではその空燃比が 0.64~1.20 の範囲であれば, いずれの空燃比においても良好なぬれ性を有していた. これに対して高 Si 含有鋼板の場合には空燃比の大小に依存してそのぬれ性が著しく変化し, 空燃比が 1.05 以上の場合にのみ良好なぬれ性が得られることがわかった. そして, 鋼中 Si 量が多いほど Zn ぬれ性に及ぼす空燃比の影響は顕著であることも明らかになった.

0.02% および 0.83% の Si を含有する供試鋼板の Zn 浴によるぬれ性に及ぼす弱(無)酸化処理時の空燃比の影響を Fig. 4 に示す. 0.02%Si 含有鋼板の場合には, 空燃比の大小に関係なく約 690 dyn/cm という高水準のぬれ付着張力を有しているが, 鋼中 Si 量が 0.83% になると, 空燃比が 1.05 以上の場合のみそ

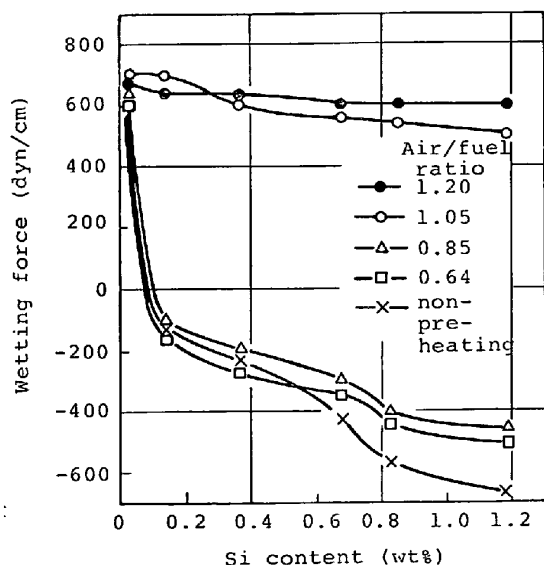


Fig. 3. Effect of air/fuel ratio on the relation between wetting force and Si content of steel sheet. (Reduction heating conditions: $700^{\circ}\text{C} \times 30\text{s}$)

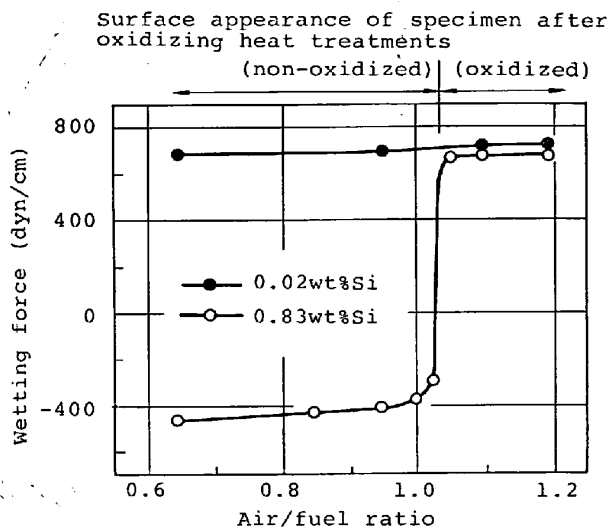


Fig. 4. Effect of oxidizing conditions before reduction heating on wetting characteristics. (Reduction heating conditions: $700^{\circ}\text{C} \times 30\text{s}$)

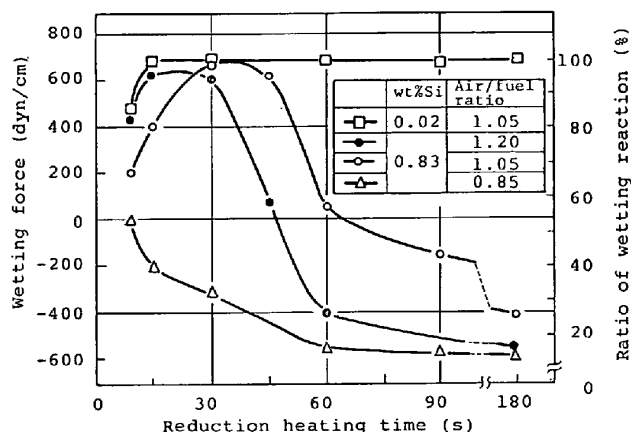


Fig. 5. Effect of reduction heating time on wetting characteristics. (Reduction heating temperature: 700°C)

の後の還元加熱処理によつて良好なぬれ性を確保し得ることが明らかである. この条件では還元前に肉眼で濃青色ないし赤褐色の酸化皮膜が観察された.

3.2 Zn 浴によるぬれ特性に及ぼす還元加熱条件の影響

弱(無)酸化処理後 700°C で還元加熱した場合の, 加熱保持時間と Zn 浴によるぬれ付着張力との関係は Fig. 5 に示すとおりであつた. 0.02%Si 含有鋼板の場合には, 空燃比 1.05 で弱酸化処理した後に 15 s の還元加熱を付与することによつて 690 dyn/cm のぬれ付着張力となり, その値で飽和した. そして, それ以上に還元時間を長くしても付着張力は増加しなかつた. これに対して, 0.83%Si 含有鋼板のぬれ付着張力は, 弱(無)酸化処理時の空燃比の大小および還元加熱時間の長短の両因子に依存して変化した. すなわち, 可視的厚

さの酸化皮膜が生成されない場合,たとえば空燃比 0.85 では,その後の還元加熱時間の増加とともに付着張力は単調に減少した.空燃比が 1.05 で可視的厚さの酸化皮膜が生成された場合には 30 s の還元加熱で,さらに空燃比が大きくなって 1.20 の場合には約 20 s の還元加熱でぬれ付着張力が最大となり,それぞれ 660 dyn/cm および 630 dyn/cm に達した.そして,700°C での還元処理が上記時間より長くても,また逆に短くても,Zn 浴によるぬれ特性はそれぞれの最良値より劣っていた.

なお 0.83%Si 含有鋼板を空燃比 1.05 で弱酸化した後,700°C で 90 s 還元加熱したときに示す -150 dyn/cm という付着張力値は,リムド鋼板のそれと比較すると極めて低い水準ではあるが, Fig. 5 に示す熔融 Zn 浴とのぬれ反応率[†] という指標でみると約 40% に相当している.このことは,上記の弱酸化-長時間還元加熱処理の後でも,局部的ではあるが,Zn 浴とのぬれ反応が進行していることを意味している.

3.3 Zn 浴によるぬれ特性と鋼板表面の元素濃化の関係

弱(無)酸化処理時の空燃比および 700°C での還元加熱保持時間に依存して,0.83%Si 含有鋼板の表面での Si 濃化度がどのように変化するかを AES 分析によつて調査した.700°C での還元時間が長くなるとともに, Fig. 6 に示すように鋼板表面に Si が濃化してくるが,その濃化挙動は弱(無)酸化処理時の空燃比の大小に依存して異なっていた.たとえば空燃比が 0.85 で

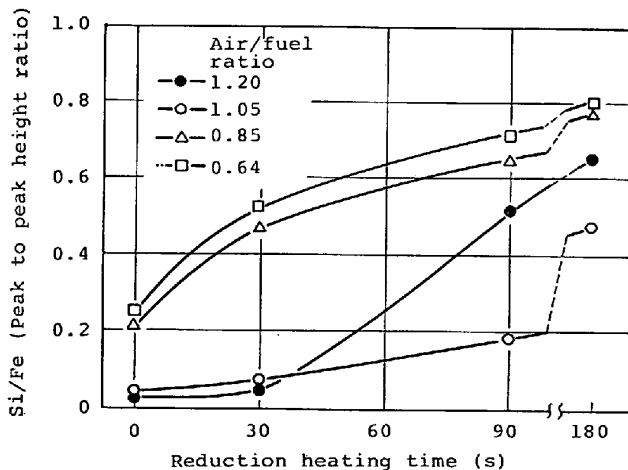


Fig. 6. Effect of reduction heating time on the degree of Si enrichment at the outermost layer of the 0.83 wt%Si-containing steel sheet (Analyzed by AES). (Reduction heating temperature: 700°C)

[†] 鋼板と Zn 浴が完全にぬれあつたときの付着張力値 (690 dyn/cm) と,逆に全然ぬれない場合の Zn 浴の表面張力値 (-600 dyn/cm) との間を等分した値に対するぬれ付着張力の実測値の割合の大小によつて,鋼板表面でのめつきぬれ反応の進行程度を示した.

は還元加熱する前にすでに表層に Si が濃化しており,以後の還元時間の増加とともに表層 Si 量は急激に増加していた.そして還元時間が 90 s になると Si/Fe(PTP ratio) 値が 0.65 に達していた.なお,このときの鋼板表面での Si の濃化挙動は,前報で報告した弱(無)酸化処理を付与しないで,直接に H₂-N₂ 雰囲気中で還元加熱した場合のそれとほぼ同様である.これに対して,空燃比を 1.05 として弱酸化性雰囲気中で予備加熱した場合には,その後の還元加熱処理にともなう鋼板表面への Si の濃化速度が小さくなり,700°C,90 s 還元加熱した場合の Si/Fe(PTP ratio) 値は 0.18 にとどまっていた.ところが,空燃比がさらに大きくなって 1.20 になると,還元加熱時に Si が鋼板表面に濃化する速さは,空燃比が 1.05 の場合より大きくなった.たとえば 700°C での還元加熱においては 45 s 以上の加熱処理によつて鋼板表面に急激に Si が濃化し,その保持時間が 90 s になると Si/Fe(PTP ratio) 値が 0.62 まで増加していた. Fig. 7 に示すように,弱(無)酸化処理時の空燃比を 1.05 以上にして鋼板表面に可視的厚さの酸化皮膜を生成すると,その後の還元加熱処理時に Si が鋼板表面に濃化する現象を抑制することができるが,その抑制作用の程度は弱酸化処理時の空燃比の大小に依存して変化していた.さらに,空燃比が 1.05 より大きくなるとともに, Si の濃化現象を抑制し得る還元加熱時間は短くなる傾向にあつた.

Fig. 6 に示す鋼板の最外表層の Si 濃化度, Si/Fe (PTP ratio) と Fig. 5 のそれぞれの Zn 浴によるぬれ付着張力との関係は Fig. 8 のようにまとめられた.弱(無)酸化処理後に還元加熱した Si 含有鋼板のぬれ付着張力は,浴に浸漬する直前の鋼板表面での Si 濃化度と良く対応しており,零 dyn/cm 以上の付着張力を得るため,すなわち鋼板表面においてめつき浴面より上

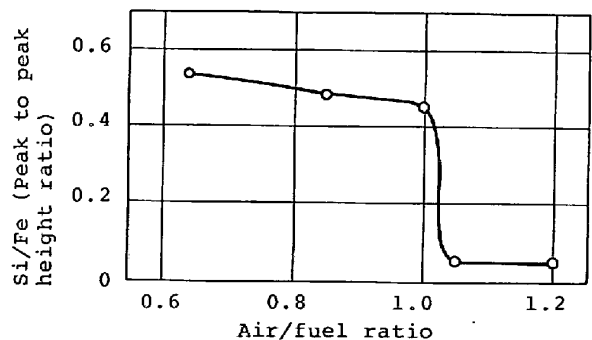


Fig. 7. Effect of oxidizing conditions before reduction heating on the degree of Si enrichment at the outermost layer of the 0.83 wt%Si-containing steel sheet (Analyzed by AES). (Reduction heating conditions: 700°C × 30s)

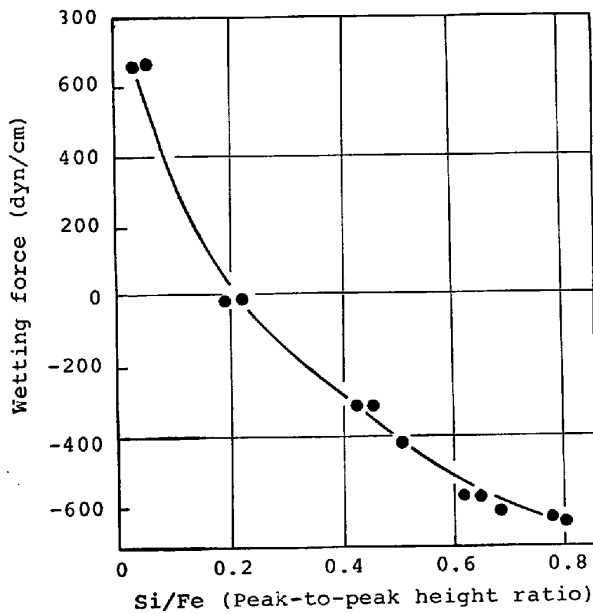


Fig. 8. Relation between the degree of Si enrichment at the outermost layer of the 0.83 wt%Si-containing steel sheet and the wetting force.

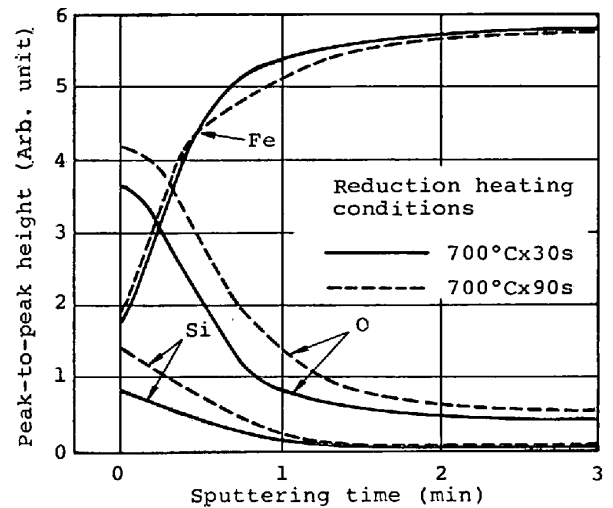
部にまでメニスカスを形成するためには、Si/Fe (PTP ratio) 値を約 0.2 未満に抑える必要があることがわかった。

空燃比を 0.85 および 1.05 として弱(無)酸化処理した後、700°C の H₂-N₂ 雰囲気中で 30 s および 90 s 還元加熱した 0.83%Si 含有鋼板の表層皮膜について、それぞれの主要構成元素である Si, Fe および O の深さ方向分析¹²を実施した。Fig. 9 に示すように、Si, O の濃化層の厚さは空燃比および還元加熱時間の両要因に依存して変化していた。空燃比を 0.85 として無酸化雰囲気中で予備加熱した場合の濃化層は、(a) に示すように還元加熱が 30 s で約 150Å, そして 90 s では約 250Å にまで厚くなっていた。なお、この Si 濃化層の厚さは、弱(無)酸化処理を付与しないで、直接に H₂-N₂ 雰囲気中で還元加熱した前報の結果とほぼ同様である。これに対して、空燃比が 1.05 の場合には、(b) に示すように 700°C で 90 s 還元加熱した後の Si 濃化層の厚さは 150Å 程度にとどまっておき、かつ最外層の Si 濃化度についても、その大小を Si/Fe (PTP ratio) 値で比較すると空燃比 0.85 の場合の約 1/3 にすぎなかつた。

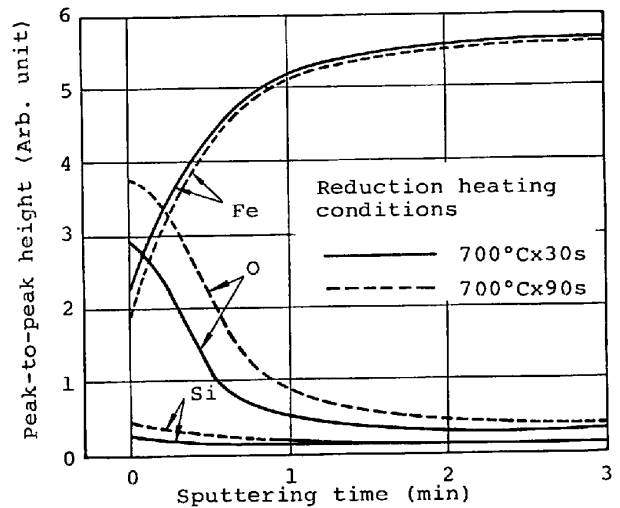
3.4 鋼板の表層皮膜の構成物質

0.83%Si 含有鋼板を空燃比 0.85 で無酸化処理した

¹² 3.5 に記述してあるように、1.05 より大きい空燃比で弱酸化処理した場合には、その後の還元加熱処理によって鋼板表面は多孔質で、かつ微小粗さを有するようになる。したがって、そうした熱履歴をもつ鋼板の表面および深さ方向での真の元素分布を把握するためには、それぞれの表面形状に応じて得られた測定値を補正する必要があるが、本報ではその補正は行っていない。



(a) Air/fuel ratio for oxidizing heating : 0.85



(b) Air/fuel ratio for oxidizing heating : 1.05

Fig. 9. Depth profile of the elements Fe, Si and O of the 0.83 wt%Si-containing steel sheet after oxidation-reduction heating.

場合と、空燃比を 1.05 として弱酸化処理した場合について、700°C、90 s 還元加熱した後のそれぞれの鋼板表層の ESCA スペクトルを測定し、Fig. 10 に示す結果を得た。Si_{2p}, Fe_{2p} および O_{1s} の ESCA スペクトル強度は空燃比の大小に依存して変化していたが、各元素の化学結合状態を示す外殻電子のエネルギースペクトルはほぼ同じであつた。すなわち、鋼板の最外表層では Si は 4 価状態に、Fe は 2 価と金属 Fe が混在した状態に、そして O の大部分は Si 酸化物に相当する化学結合状態にあつた。スパッタにもなる ESCA スペクトルの変化から、表層皮膜内部の Si は最外表層と同じ 4 価状態であることがうかがわれた。これに対して、Fe の場合はスパッタの進行とともにその酸化度は低くなり、2 min 間スパッタして深さが約 50 Å になると、その大部分は金属 Fe であつた。

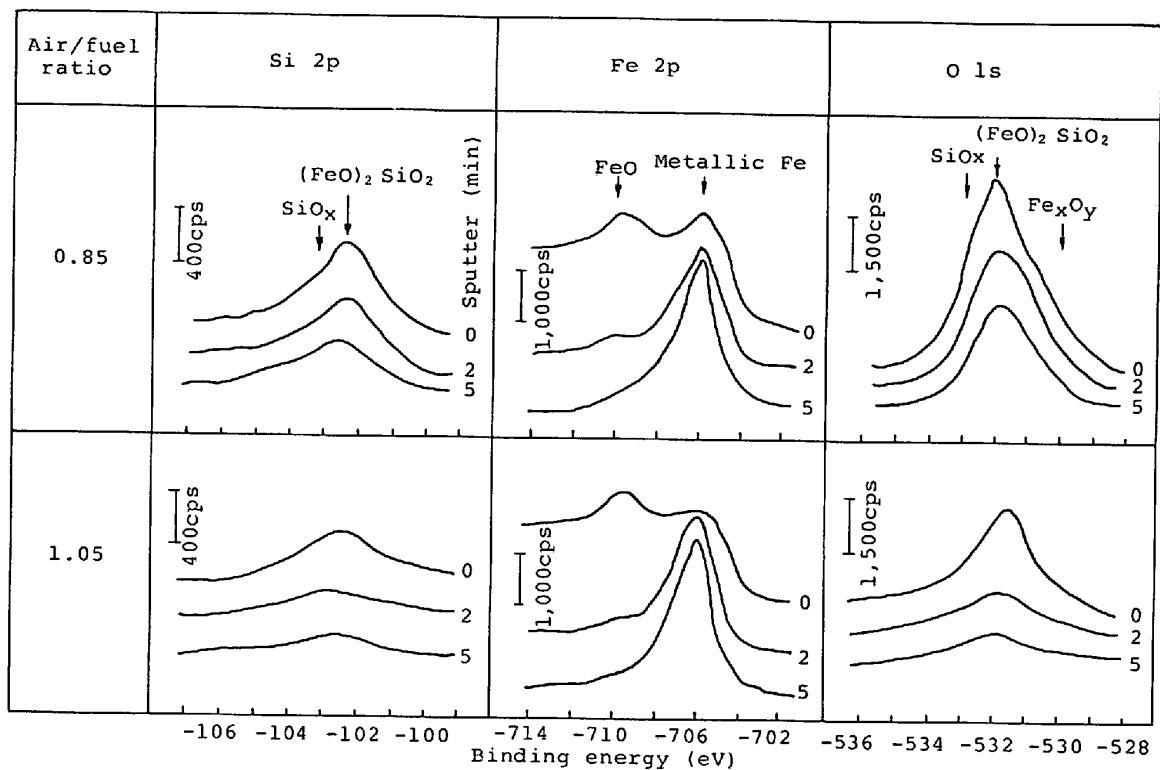


Fig. 10. ESCA survey spectra of Si, Fe and O in the surface layer of the 0.83 wt%Si-containing steel sheet after reduction heating. (Reduction heating conditions : 700°C×90s)


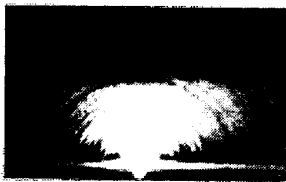
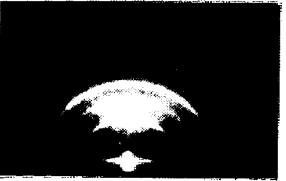



Air/fuel Re-duction ratio time (S)	0.85	1.05
0 (After partially oxidizing or non-oxidizing preheating)	 $\alpha\text{-Fe}, (\text{FeO})_2\text{SiO}_2$	 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
90	 $\alpha\text{-Fe(O)}, (\text{FeO})_2\text{SiO}_2$	 $\alpha\text{-Fe}, (\text{FeO})_2\text{SiO}_2$
180	 $\alpha\text{-Fe(O)}, (\text{FeO})_2\text{SiO}_2$	 $\alpha\text{-Fe(O)}, (\text{FeO})_2\text{SiO}_2$

Photo. 2. RHEED patterns of 0.83wt Si-containing steel surface layer after oxidation-reduction heating. (Reduction heating temperature : 700°C)

0.83%Si 含有鋼板を 0.85 および 1.05 の 2 水準の空燃比で弱（無）酸化処理した後、700°C で 90 s 還元加熱したものおよび還元条件が 700°C, 180 s のものについて RHEED 回折環を撮った。Photo. 2 に示すように、空燃比が 0.85 の場合、還元前の状態では α -Fe のほかに少量の $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ が生成されていた。還元時間の増加とともに O を固溶した Fe、すなわち $\text{Fe}(\text{O})$ が生成され、かつ鋼板表面の $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ 量も多くなっていた。これに対して空燃比が 1.05 の場合には、還元前の状態で α - Fe_2O_3 が生成されていたが、その後の還元加熱によつて α - Fe_2O_3 は α -Fe に還元されるとともに、鋼板表層には $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ が生成され、かつ還元時間が 180 s になると $\text{Fe}(\text{O})$ も認められた。

3.5 Zn 浴によるぬれ特性に及ぼす鋼板の表面形状の影響

0.85, 1.05 および 1.20 の 3 水準の空燃比で弱（無）酸化処理した後、700°C, 30 s 還元加熱した時の 0.02%Si 含有鋼板および 0.83%Si 含有鋼板の表面形状を Photo. 3 に示す。それぞれの Zn 浴によるぬれ曲線を一括して Fig. 11 に、そしてぬれ曲線から算出され

る鋼板のぬれ付着張力および平衡ぬれ到達時間と弱（無）酸化処理時の空燃比の関係を Fig. 12 に示す。写真にみられるように、空燃比が 0.85 の場合は鋼中 Si 量には関係なく、還元加熱前および加熱後のいずれの場合でも、#220 ペーパー研磨加工のままの表面形状を保持していた。空燃比を 1.05 あるいは 1.20 として弱酸化性雰囲気中で予備加熱すると、それぞれ濃青色あるいは赤褐色の酸化皮膜が生成されるが、それを還元すると鋼板は微細な凹凸を有する多孔質表面に変化していた。なお、この還元加熱後の多孔質皮膜は鋼中 Si 量が多い程、かつ空燃比が 1.05 以上の範囲で 1.05 に近似している程、より一層微細な凹凸を有する傾向にあつた。

Fig. 11, 12 に示すように、0.02%Si 含有鋼板は空燃比の大小に関係なく 700°C, 30 s の還元加熱によつて良好なぬれ特性を有していた。とくに空燃比を 1.05 あるいは 1.20 で弱酸化処理した後に還元加熱した場合には、鋼板表層が多孔質となり、その初期ぬれ速度は、空燃比が 0.85 で鋼板表面が研磨肌のままの場合より大きかった。0.83%Si 含有鋼板の場合には、ペーパー研磨時と同じ表面形状が保持される空燃比 0.85 では、700

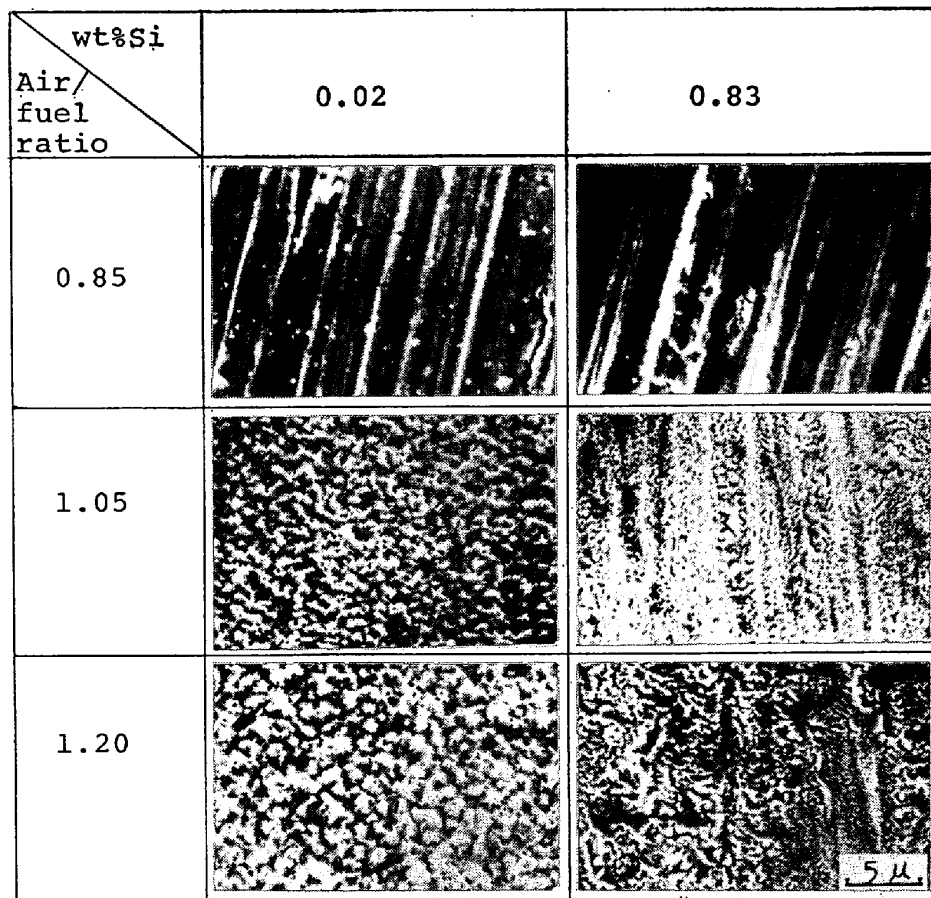


Photo. 3. Effect of partially oxidizing conditions on microscopic configuration of reduction-heated steel sheet. (Reduction heating conditions : 700°C×30s)

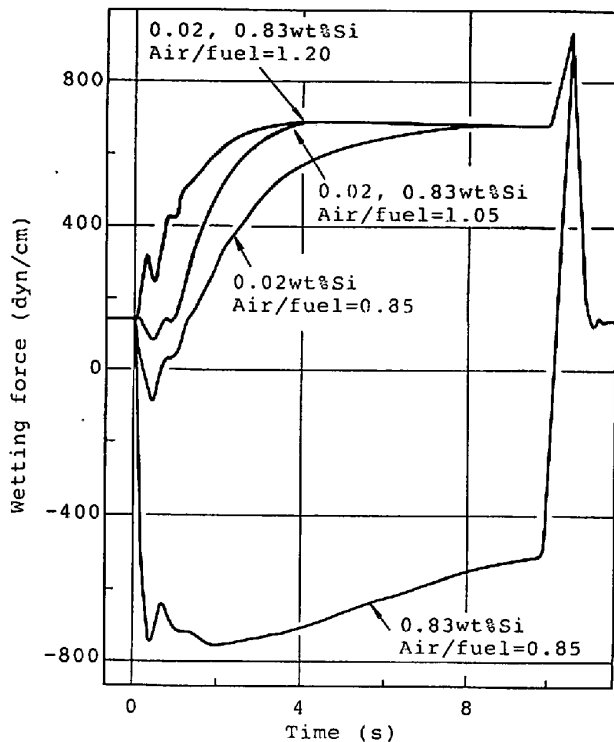


Fig. 11. Effect of oxidizing conditions before reduction heating on the wetting curves. (Reduction heating conditions : 700°C×30s)

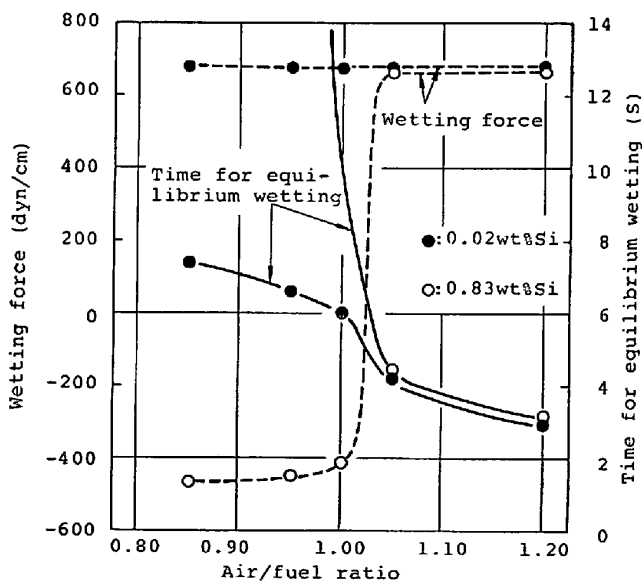


Fig. 12. Effect of oxidizing conditions on wetting characteristics.

(Reduction heating conditions : 700°C×30s)

°C, 30 s 還元加熱後も、初期ぬれ速度は 0.02%Si 含有鋼板の約 1/10 にとどまっております、かつぬれ付着張力値も -450 dyn/cm であつて、その Zn ぬれ特性は 0.02%Si 含有鋼板より著しく劣つていた。ところが同じ 0.83% Si 含有鋼板でも、空燃比を 1.05 あるいは 1.20 として弱酸化性雰囲気中で予備加熱すると、700

°C, 30 s 還元加熱後の Zn ぬれ速度は著しく大きくなり、かつそのぬれ付着張力値も 600 dyn/cm 以上となつて、0.02%Si 含有鋼板とほぼ同水準の良好なぬれ特性を示した。しかしながら、弱酸化-還元加熱によつて微細な凹凸を有する多孔質表面となり、良好なぬれ特性を示す 0.83%Si 含有鋼板でも、その還元加熱時間が長くなり過ぎると、鋼板表面の多孔質性は保持されていても、Fig. 5 に示したように Zn 浴によるぬれ特性は低下していた。

4. 考 察

Armco-Sendzimir 方式あるいは無酸化炉方式の連続溶融 Zn めつきラインと同じ弱(無)酸化-還元加熱処理を受けた Si 含有鋼板の表層構成物質については、ARNOLD ら⁶⁾や西原ら⁷⁾によつて SiO₂ 皮膜説が開示されている。雰囲気ガス中加熱装置を有する ESCA 分析装置を用いて、OLEFJORD ら⁷⁾は最大 0.08%Si を含有する高 Mn 鋼板を雰囲気中で加熱し、その表層構造の変化を研究した。そして鋼板表面の粒界及び粒内に島状の Si 含有酸化物が生成されたことを ESCA および TEM 分析によつて明らかにしている。さらに Si 含有酸化物中の Si_{2s} エレクトロンの結合エネルギーが Si⁴⁺ のそれより約 1 eV 低いことから、Si は SiO₂ としてではなく、複合酸化物として存在していると推定している。なお、この複合酸化物の構造については、その後、長時間加熱材について X 線回折により検討し、MnO-SiO₂ 系酸化物であることを確認している⁸⁾が、この OLEFJORD らの研究では鋼中 Mn 量が高く、かつ還元処理前の弱(無)酸化処理がなされていないので、本研究結果と直接に比較することには無理がある。

ところで、ARNOLD ら、西原らおよび OLEFJORD らによる皮膜構造の検討結果をも含めた従来の多くの研究では、鋼板の Zn 浴による動的ぬれ特性に及ぼす Si 濃化皮膜の構造変化の影響について、それらを定量的に検討した事例はほとんどない。3.1~3.5 の実験結果を総合することによつて、弱(無)酸化処理時の空燃比を 1.05 以上として、鋼板表面に α-Fe₂O₃ よりなる濃青色ないし赤褐色の酸化皮膜を生成した後に、適切な温度および時間の下で還元した場合にのみ、Si 含有鋼板表面での Si および O の濃化現象が抑制され、良好な Zn ぬれ性が得られることがわかつた。さらに、弱(無)酸化処理時の空燃比が 1.05 より大きい場合には、還元加熱後の鋼板表面が多孔質で、かつ微細な凹凸を有するようになるが、そのことが間接的に上記 Si および O の表層濃化挙動に影響を及ぼし、結果として Zn 浴によるぬれ特性

を変化させると考えられた。したがってライン内燃鈍方式の溶融めつきラインのように弱（無）酸化-還元加熱工程を経た Si 含有鋼板の Zn ぬれ特性を把握するためには、

- 1) 鋼板表層での Si および O の濃化挙動によつて変化する表層皮膜の構成物質
- 2) 鋼板の表面形状

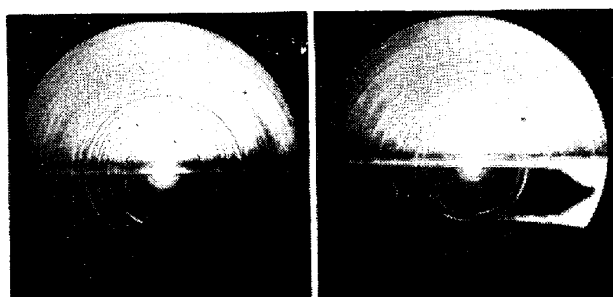
という互いに関連し合つて変化する 2 つの要因を総合的に検討する必要がある。

Photo. 3 および Fig. 11, 12 に示したように、Si 含有量の極めて少ない鋼板の Zn 浴によるぬれ特性、とくにその初期ぬれ速度は、鋼板表層が多孔質でかつ粗くなるほど良好であつた。このことはリムド鋼板や極低 Si 含有鋼板のように、還元加熱時にその表層に易酸化性元素が濃化することなく活性な表面が保持される場合の Zn 浴によるぬれ特性は、鋼板の表面形状に依存して変化し、その表面が多孔質でかつ粗い方が初期のぬれ反応速度が大きいことを意味している。なお、この多孔質な鋼板表面の粗さの程度と Zn 浴によるぬれ特性との関係は、高 Si 含有鋼板の場合にもある程度当てはまるものが Photo. 3, Fig. 11 および Fig. 12 からうかがわれる。

弱酸化処理時に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜が生成されるときに鋼中 Si の挙動が、後の還元加熱時の Si の再分布特性に影響を及ぼし、鋼板の最終的な Zn ぬれ特性の良否に密接に関与していると考えられたので、以下の調査を行った。空燃比を 1.20 として、Si 量が 0.02% および 0.83% の供試材を弱酸化処理した後、それぞれの表層皮膜の RHEED 回折模様を撮つた。Photo. 4 に示す回折環および 3.3 に記した酸化皮膜の元素分析結果をあわせ検討して、鋼板表層の構成物質についてつぎの結論を得た。

0.02%Si 含有鋼板；

板面内で強く配向した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で構成されている。



(a) 0.02wt%Si

(b) 0.83wt%Si

Photo. 4. RHEED patterns of Si-containing steel surface layer after oxidizing heating.
(Air/fuel ratio : 1.20)

0.83%Si 含有鋼板；

皮膜の構成物質としては 0.02%Si 含有鋼板の場合と同様に、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ しか認められない。ただし、二重露出法で重畳した非磁性標準金箔片からの回折環と供試片からの回折環が偏心していることが確認できるが、このことは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜が異常に強い磁性を帯びていることを示している。

ロレンツ効果にもとづくこの RHEED 回折環の偏心現象^{9)~11)}ならびに AES 分析では鋼板表層への Si の濃化現象が認められなかつたことを考えあわせると、鋼中 Si は鋼板表層で $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ や SiO_x 皮膜を形成しないで、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜の内部に単独あるいは複合酸化物の形で分散してとり込まれ、そのために $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が強い磁性をもつに至つたと推定される。そして、この Si 酸化物の分散現象が、鋼板を還元加熱した時に良好な Zn ぬれ性を示すことと密接につながつていられると考えられた。すなわち、弱酸化処理後の還元加熱によつて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜が多孔質で化学的に活性な Fe に還元され、未還元状態の Si を含む微小酸化物は ARNOLD ら⁹⁾が推定しているように、この還元された多孔質の Fe 層内部に分散するか、あるいは一部は表層に点在する。そのために、鋼板表面での Zn 浴とのぬれ反応はミクロ的には不均一に進行することになる。そしてこの傾向が Fig. 5 に示す Zn 浴とのぬれ反応率の大小にも反映されていると考えられる。

Fig. 5 に示したように、Si 含有鋼板の Zn 浴によるぬれ特性は弱酸化処理後の還元加熱条件が特定の範囲をはずれると悪くなる。このように還元加熱条件に最適の範囲が存在するという点については、鋼板表層の元素分析結果および皮膜構成物質の同定結果を総合することによつて、つぎのように考えることができる。すなわち、Si を安定な酸化物の形でその内部にとり込んだ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜は、後の還元加熱によつて Fe に還元されるが、そのときの Zn 浴によるぬれ特性は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が完全に還元されるために必要な条件（温度、時間）としてその下限が決定される。さらに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜直下の鋼素地中であつて、酸化物として固定されていない固溶 Si が上層の多孔質な Fe 層を拡散して鋼板表層に濃化し、Zn 浴とのぬれ反応を阻害する $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ 皮膜を形成しないという条件によつて、還元加熱の適正範囲の上限が決定されることになる。

5. 結 言

Si 含有鋼板を Zn 浴に浸漬したときの動的ぬれ特性に及ぼす鋼中 Si 量および弱（無）酸化-還元加熱条件

の影響を、弱（無）酸化炉シミュレート装置およびガス還元型メニスコグラフ測定装置を用いて調査するとともに、これらの鋼板要因および加熱処理要因に依存して変化する鋼板の表層皮膜構造の変化とそれぞれの Zn ぬれ特性との関係について研究した。

得られたおもな結果はつぎのとおりである。

(1) 0.83%Si 含有鋼板の場合、空燃比を 1.05 以上として濃青色ないし赤褐色の酸化皮膜を生成した後、700°C で 30~40 s 還元加熱したときに良好なぬれ性が得られた。なお、リムド鋼板や極低 Si 含有鋼板のぬれ性は空燃比の大小に関係なく良好であった。

(2) 弱酸化工程で薄い酸化皮膜を生成させた Si 含有鋼板では、後の還元加熱によつて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が Fe に還元され、かつその還元によつて生成された多孔質の Fe 層直下の鋼素地から、固溶 Si および O が表層にまで拡散・濃化しない温度および時間でのみ良好なぬれ性を示す。

(3) Si 含有鋼板の Zn ぬれ性の良否は、弱（無）酸化-還元加熱後の鋼板表層における Fe(O) の生成および Si の濃化度と良く対応しており、その Si は $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ 皮膜を形成していた。

(4) 鋼板の表面形状は弱（無）酸化処理時の空燃比、鋼中 Si 量および還元条件に依存して変化した。そして鋼板表面が多孔質で、かつ粗いほど、その初期ぬれ速度は大きくなった。

(5) Si 含有鋼板を弱酸化-還元加熱したときの Zn 浴によるぬれ特性は、鋼板表層の Si, O を分散酸化物

の形で固定してそれぞれの活量を低下させる作用と、鋼板表面を多孔質でかつ粗くして Zn 浴との初期反応速度を大きくする作用とに関連づけて考えることができた。

終わりに、本研究を遂行するにあたって貴重な御助言を賜った早稲田大学鋳物研究所所長上田重朋教授および RHEED 写真の撮影と多くの示唆を与えられた理化学研究所名誉研究員山口成人博士に厚く御礼申し上げます。また本論文の発表を許可された当社参与藤岡外喜夫研究管理部長および製品研究開発センター高村久雄所長に深く感謝致します。

文 献

- 1) 西原 実, 若野 茂, 藤野允克, 薄木智亮: 鉄と鋼, 66 (1980), A81
- 2) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 鉄と鋼, 66 (1980), S 494
- 3) 安谷屋武志, 竹内 力: 鉄と鋼, 61 (1975), S 559
- 4) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 658
- 5) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 665
- 6) J. L. ARNOLD, F. C. DUNBAR, and C. FLINCHUM: Met. Trans, 8B (1977), p. 399
- 7) I. OLEFJORD, W. LEIJON, and U. JELVESTAM: Applications of Surface Science, 6 (1980), p. 241
- 8) I. OLEFJORD: 私信 (1981. 11. 30)
- 9) 山口成人: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1383
- 10) 山口成人: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 668
- 11) 無機材質研究所研究報告書 第 15 号 (1978), p. 3 [科学技術庁無機材質研究所]