

シリコン含有鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性

論文

広瀬 祐輔*・戸川 博*・住谷 次郎*

Wetting Characteristics of Silicon Containing Steel with Molten Zinc

Yusuke HIROSE, Hiroshi TOGAWA, and Jiro SUMIYA

Synopsis :

After being heated for a short time in a H_2-N_2 reducing gas, Si-containing steel sheets were dipped into a molten zinc. The effects of Si content in the steel, the preparatory treatment conditions before heating and the reductions in the gas on the dynamic wetting characteristics were studied by use of a measuring instrument of gas reduction type meniscograph. At the same time, a study was made on the relation between the wettability of steel and the structure of the surface layer which was changed depending on these conditions.

The following results were obtained :

- 1) The wettability of the steel changes depending on the preparatory treatment conditions before the reduction heating.
- 2) When the Si content in the steel is constant, the equilibrium wetting force is lowered by increasing the heating temperature in the gas or lengthening the heating time therein.
- 3) A Si-enriched oxide layer which is formed by a reduction heating is mainly composed of $(FeO)_2SiO_2$ and SiO_x , depending on the Si content in the steel. The wetting characteristic is deteriorated as related to the change of the structure of this Si-enriched oxide layer.

1. 緒 言

溶融 Zn めつき鋼板の用途拡大にともない、良好な形状、加工性および防食性能に加えて、おもに輸送機器分野での軽量化を目的とした高強度 Zn めつき鋼板に対する要求も強くなってきた。これらの要求に対応するために、連続鋳造法による Al, Si キルド鋼や Si 含有量の高い高張力鋼をめつき用素材鋼板として使用する傾向がでてきている^{1)~3)}。ところが Al や Si などの易酸化性元素を含む鋼板を従来のリムド鋼やキャップド鋼と同じ条件で Zn めつきすると、そのめつき密着性が低下し、加工剝離を起こしたり、極端な場合には不めつき欠陥になるという問題が提起されている。

ライン内焼鈍方式の連続溶融めつきラインのような酸素分圧の極めて低い H_2-N_2 雰囲気ガス中で、短時間だけ加熱したときに、これらの易酸化性元素が鋼板表面にどの程度、かつどのような構造で濃化するかという溶融 Zn めつきのための基礎的、定量的データは極めて少ないのが現状である。安谷屋らはキルド鋼のめつき層-地鉄界面に未還元 Fe-oxide が残留し、めつき層の密着性を悪くしていると報告している⁴⁾。ARNOLD ら⁵⁾ や西原ら²⁾ は雰囲気ガス中で加熱したときの鋼板表面への Si の濃化現象について報告しているが、皮膜構造の解明

は必ずしも十分には行われていない。その他、連続鋳造法により製造された Si キルド鋼の Zn めつき性（いわゆるどぶ漬け Zn めつき性に関するものが多い）に関連して、Zn 浴と鋼板との反応特性や合金層の成長挙動およびそれに起因するいわゆる gray coating が研究された例^{6)~16)} は多いが、それらの結果から直接に、本研究の対象としているライン内焼鈍方式の連続めつきラインにおける、Si 含有鋼板の挙動を推定することはできない。

著者らは前報¹⁷⁾で低炭素リムド鋼板を H_2-N_2 雰囲気ガス中で短時間、加熱したときの、Zn 浴によるめつきぬれ性の良否と鋼板の表面皮膜構造との関係を一部、明らかにした。本研究は、同様の雰囲気中で加熱された Si 含有鋼板と溶融 Zn 浴との間のぬれの力を連続的に測定するとともに、鋼中 Si 量や雰囲気中での加熱条件に依存して変化する鋼板の表面皮膜構造を把握することにより、前報と同様に Zn 浴によるぬれの動特性の良否と鋼板の皮膜構造との関係を検討し、それらの結果を総合して Si 含有鋼板の溶融 Zn めつき性の低下原因を明らかにすることを試みたものである。

2. 供試材および実験方法

電解 Fe を基材として 30 kg 高周波溶解炉により、Si 量

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 5 月 15 日受付 (Received May 15, 1981)

* 日新製鋼(株)製品研究開発センター (Product Research and Development Center, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koyashinmachi Ichikawa 272-01)

Table 1. Chemical composition of specimen(wt %).

No.	C	Si	Mn	P	S	sol. Al
1 (Armco iron)	0.02	tr.	0.04	0.011	0.017	tr.
2 (Rimmed steel)	0.08	tr.	0.21	0.011	0.010	0.001
3	0.10	0.02	0.01	0.011	0.011	0.001
4	0.05	0.14	tr.	0.013	0.012	0.002
5	0.07	0.37	0.01	0.011	0.010	0.004
6	0.08	0.68	0.01	0.010	0.010	0.001
7	0.06	0.83	0.01	0.011	0.009	0.005
8	0.06	1.19	tr.	0.010	0.010	0.003

の異なる7鋼種を溶製した。成分の化学分析値を Table 1 に示す。鋼塊を前報と同様の条件で熱間鍛伸、熱延、酸洗および冷延によつて 0.6 mm 厚にまで薄くした。なお、試料 No. 1 は加熱による元素の表層濃化および Zn 浴によるぬれ性に及ぼす鋼中微量元素の影響を把握する目的で、アームコ鉄を真空焼鈍 (680°C, 2h) と冷延を組み合わせて所定の厚さに加工したものである。#220 ペーパー研磨で表面調整した後、脱脂、乾燥して H₂-N₂ 雰囲気ガス中での加熱後の Zn 浴によるぬれ性の測定および表層皮膜の分析実験に供した。供試片の寸法はすべて 0.6 mm 厚×10 mm 幅×60 mm 長である。

Zn 浴による鋼板のぬれ性を把握するために、前報と同一のガス還元型メニスコグラフ測定装置を使用した。ぬれ性の測定および鋼板の表層皮膜の分析もすべて前報と同じ条件で実施した。

3. 実験結果

3.1 Zn 浴によるぬれ特性に及ぼす予備処理条件の影響

加熱を 700°C, 30s 一定とした場合の Si 含有鋼板のぬれ性に及ぼす還元加熱前の予備処理条件の影響を Fig. 1 に示す。還元加熱前にペーパー研磨した場合には、鋼中 Si 量の増加とともに平衡付着張力は著しく低下した。たとえば 0.10%Si でその付着張力は零となり、Si 量がそれ以上になると付着張力は負の値となつて、Zn 浴をはじいていた。1.19%Si 鋼の付着張力は -660 dyn/cm, すなわち、Zn めつき浴の表面張力値の水準にまで低下して、全くぬれない状態であつた。

これに対して、センジマー方式または無酸化炉方式の連続 Zn めつきラインで一部、実施されているように、弱酸性雰囲気中で急速加熱した後に、700°C, 30s 還元加熱すると、鋼中 Si 量に関係なく、その平衡付着張力は 650~690 dyn/cm となり、良好なぬれ性を示した。このように還元加熱前の予備処理条件に依存して、

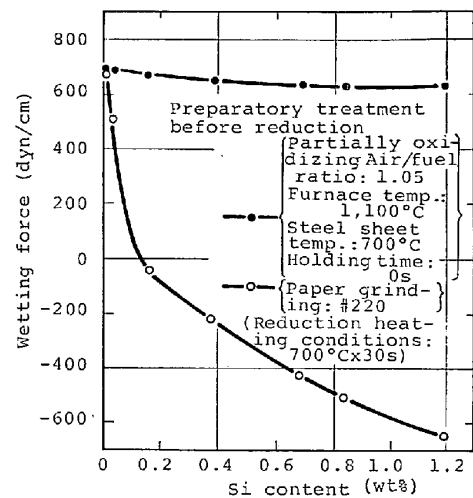


Fig. 1. Effect of preparation treatment conditions before reduction heating on wetting characteristics.

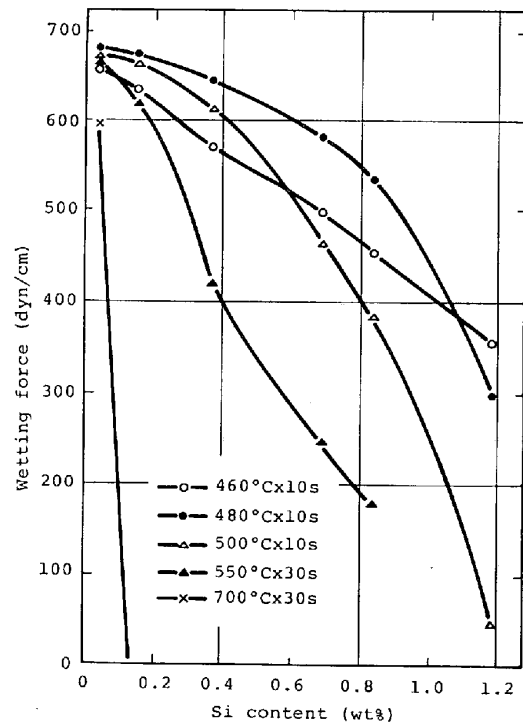


Fig. 2. Effect of reduction heating conditions on wetting characteristics.

Si 含有鋼板の Zn 浴によるぬれ性が著しく変化することが判明した。ぬれ性に及ぼすこの予備処理条件の効果については後報告¹⁸⁾にゆずり、本報では Si 含有鋼板をペーパー研磨した後に、直接 H₂-N₂ 雰囲気中で還元加熱した場合のぬれ性についてのみ報告する。

3.2 Zn 浴によるぬれ性と還元加熱条件の関係

H₂-N₂ 雰囲気中での加熱温度と保持時間に応じて、鋼中 Si 量とぬれの付着張力との関係は Fig. 2 に示すように変化した。すなわち、還元加熱温度および保持時間

の大小に関係なく、鋼中 Si 量が増大するとともにそのぬれ付着張力は小さくなっていた。このぬれ性に及ぼす還元加熱温度とその保持時間の影響は、前報で報告した Si を含まない低炭素リムド鋼板の場合と逆の傾向にある。すなわち、リムド鋼板では 460°C 、10s 加熱では還元による活性化が十分でないために、より高温で長時間加熱されたものよりぬれ性が劣っていたが、Si 含有鋼、とくにその中でも Si 量の多い 1.19%Si 鋼では図示のとおり、 460°C 、10s 加熱材が最も良好なぬれ性を示している。これらの結果と、後述の還元加熱にもなる鋼板表層の構造変化を考えあわせると、還元加熱後の Si 含有鋼板のぬれ性には、Fe-oxide の還元およびそれと同時に進行する鋼板表層への Si の濃化という、ぬれ性に対して互に逆の作用をもつ 2 種類の反応が影響を及ぼしていることがうかがわれる。福塚らは Si 含有鋼板にセンジマー方式の還元加熱サイクルを付与して Zn めつきすると、還元加熱温度が高い方が良好なめつき密着性が得られたことを報告している⁹⁾が、予備加熱の効果が分離されていないことや鋼板表層の元素分析データが欠けているために、本研究のぬれ性による評価結果と直接、比較することは困難である。

3.3 Zn 浴によるぬれ性と鋼板表層の元素濃化の関係

0.83%Si 鋼の還元加熱前および加熱後の IMA 質量スペクトルを Fig. 3 に、1.19%Si 鋼を含めた AES スペクトルを Fig. 4 に示す。 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で 700°C 、30s 加熱すると、鋼板表層には AES 分析でも明確

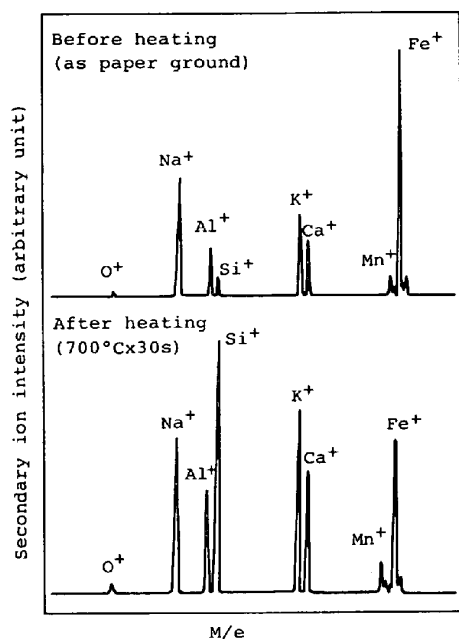


Fig. 3. Result of IMA analysis on outermost layer of 0.83 wt% Si steel before and after heating at $700^{\circ}\text{C}\times 30\text{s}$.

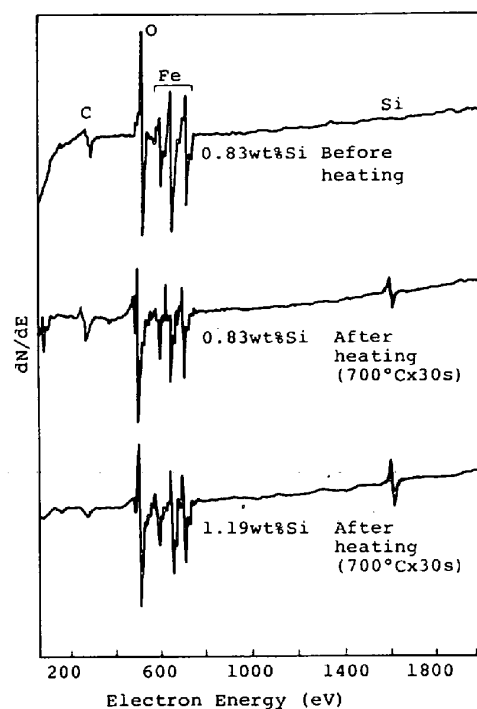
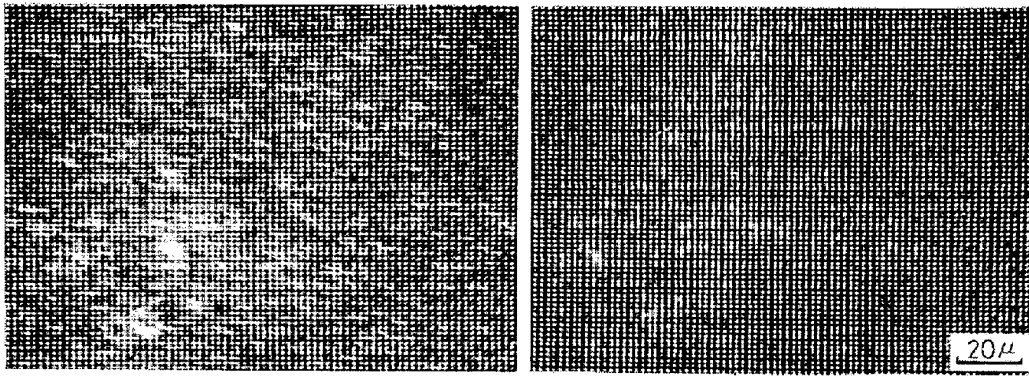


Fig. 4. Auger electron spectrum on the extreme surface layer of 0.83 and 1.19 wt% Si steel before and after heating in atmospheric gas.

に認められる程度に著しく Si が濃化しており、さらに IMA 分析によつて Si 以外の元素として Na, K, Ca, Al などが濃化していることもわかった。

表層に濃化している易酸化性元素の中で、とくにその濃化度が大きい Si を対象として、表層面内での分布状態を Fe のそれとあわせて分析した。使用した走査型 AES 分析装置及び分析条件は、前報¹⁷⁾2.2.3 に示した。その結果、Photo. 1 に示すように濃化 Si は面内ではほぼ均一に分布していることがわかった。表層面内での Si の分布について、V. LEROY らは熱延、酸洗後の 0.370%Si 鋼では粒界偏析は認められなかったこと¹¹⁾を、西原らは $40\%\text{H}_2\text{-N}_2$ 中で 800°C 、5 min 加熱した Si 含有鋼板の粒界に Mn, O とともに Si が偏析していたこと²⁾を報告している。本研究においても 700°C 、600s 還元加熱した鋼板の表層を $100\sim 200\text{Å}$ スパッタすると、粒内での均一濃化とは別に Si および O の粒界偏析が認められた。これらの結果を総合すると、Si 含有鋼板の表層での Si の分布は、還元加熱前の予備処理条件、還元加熱雰囲気の露点や酸素分圧および加熱温度と加熱時間などに依存して変化すると考えるべきであろう。

0.37%Si 鋼の表層の Si 濃化度が、還元加熱条件、すなわち加熱温度と保持時間に依存してどのように変化するかを Fig. 5 に示す。加熱温度および時間が増大する



(a) Si KLL, 700°C×30s

(b) Fe LMM, 700°C×30s

Photo. 1. Distribution of Si and Fe in steel surface containing 0.83 wt% Si heated in atmospheric gas.

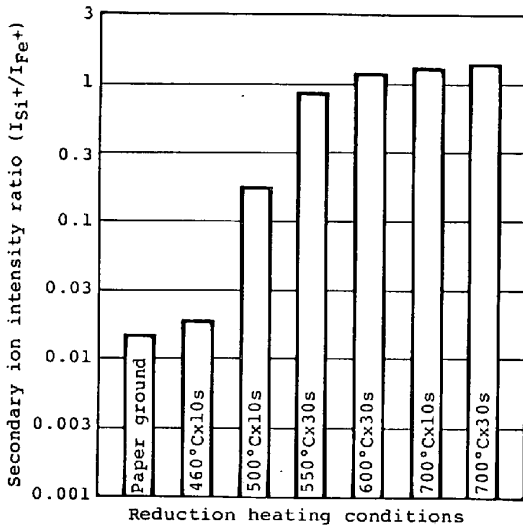


Fig. 5. Effect of reduction heating conditions on Si enrichment to the surface of 0.37 wt% Si steel (analyzed by IMA).

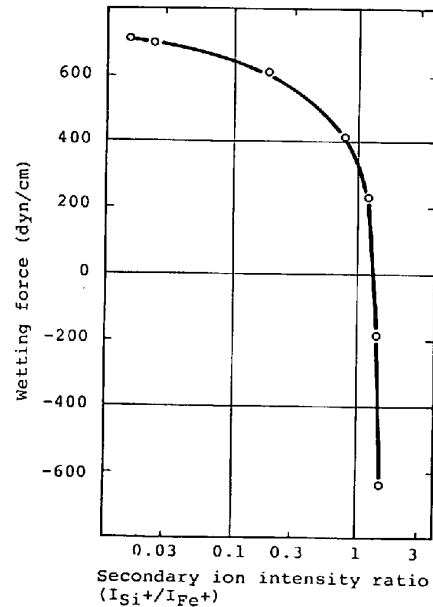


Fig. 6. Relation between the degree of Si enrichment at the outermost layer of the steel sheet and wetting characteristics by molten zinc (analyzed by IMA).

とともに、鋼板表層に Si が強く濃化しており、たとえば 600°C、30s 加熱では IMA 分析における 2 次イオン強度比がペーパー研磨のままの約 100 倍になっていた。最外表層の Si 濃化度を IMA で測定した値、 I_{Si^+}/I_{Fe^+} とそれぞれの鋼板を Zn 浴に浸漬したときのぬれ付着張力との関係を Fig. 6 に示す。Si 濃化度と付着張力の間には極めて良い相関が認められ、とくに I_{Si^+}/I_{Fe^+} 値が 0.5 以上になるとぬれ性が急激に低下することが明瞭である。0.83%~1.19%Si 鋼板においても、同様の還元加熱ともなう Si の著しい濃化と、Zn 浴によるぬれ性の低下が認められた。

H₂-N₂ 雰囲気中で加熱した後の 0.83%Si 鋼板の表層皮膜について、主要構成元素である Si, Fe, O の深さ方向分析を行った。Fig. 7 に示すように Si, O の濃化層は約 200 Å 厚であった。この濃化層の厚さは、鋼中

Si 量、還元加熱温度および時間によつて若干変化しているが、500°C~700°C、10~30s 加熱では、ほぼ 100~300 Å の範囲におさまっていた。

3.4 鋼板の表層皮膜の構成物質

700°C、30s 還元加熱した 0.83%Si 鋼と 1.19%Si 鋼の表層の ESCA スペクトルを一括して Fig. 8 に示す。0.83%Si 鋼の最外層では、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 の多くは Si の酸化物相当の結合状態にあることがわかった。スパッタリングにともなうスペクトルの変化から、Si の濃化度は皮膜の深さ方向で順次低下するものの、下層に至るまで表層と同じ 4 価状態であるのに対して、Fe はスパッタの進行とともにその酸化数は小さくなり、5 min

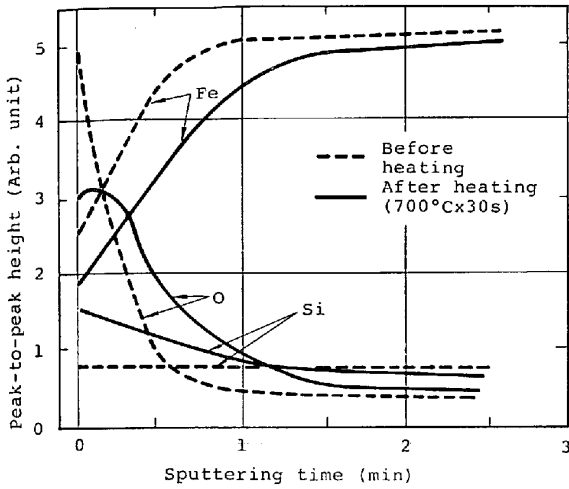
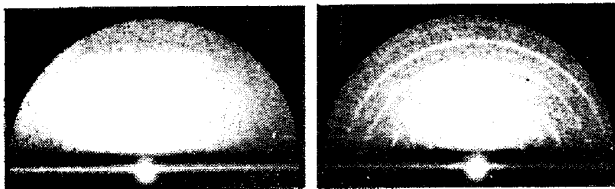


Fig. 7. Concentration profile of the elements Fe, Si and O of 0.83 wt% Si steel before and after heating in atmospheric gas (analyzed by AES).



(a) 0.83wt%Si Wavelength of the electrons applied: 0.0329Å
 (b) 1.19wt%Si Wavelength of the electrons applied: 0.0340Å

Photo. 2. RHEED patterns of Si-containing steel surface layer after heating 700°Cx30s.

間スパッタして約 100 Å 深さになると、大部分が金属 Fe に変化していた。なお、0.68%Si 鋼の表層の Si, Fe および O の ESCA スペクトルとも 0.83%Si 鋼の場合と同じ傾向を示していた。

これに対して、1.19%Si 鋼の場合には最外層の Si_{2p} および O_{1s} エレクトロンの化学結合エネルギーはいずれも、0.83%Si 鋼の場合より約 1eV 大きく、安定な酸化状態に相当していた。ところが、約 50 Å 深さまでスパッタすると、これらの Si_{2p} および O_{1s} エレクトロンの結合エネルギーは 0.83%Si 鋼のそれと同水準にまで低下した。この結果から 1.19%Si 鋼板の表層に形成される Si 濃化皮膜については、2 種類の酸化物が 2 層構造をなして存在していると推定される。

ESCA スペクトルを測定したのと同じ熱履歴を受けた鋼板の RHEED 回折環を Photo. 2 に示す。700°C, 30s 還元加熱すると、鋼板表面は種々の酸化物でおおわれ、かつ鋼中 Si 量に依存してそれら酸化物の主たる構成物質が変化していた。すなわち、0.83%Si 鋼では Fayalite ((FeO)₂SiO₂) が主体となり、他に少量の SiO_x (x=2) が生成されているのに対して、1.19%Si 鋼の場合には Fayalite の回折強度が弱くなり、相対的に SiO_x からの回折が強くなっていた。

4. 考 察

H₂-N₂ 雰囲気中で 700°C, 30s 加熱した Si 含有鋼板の表層構造は鋼中 Si 量に依存して変化する。たとえ

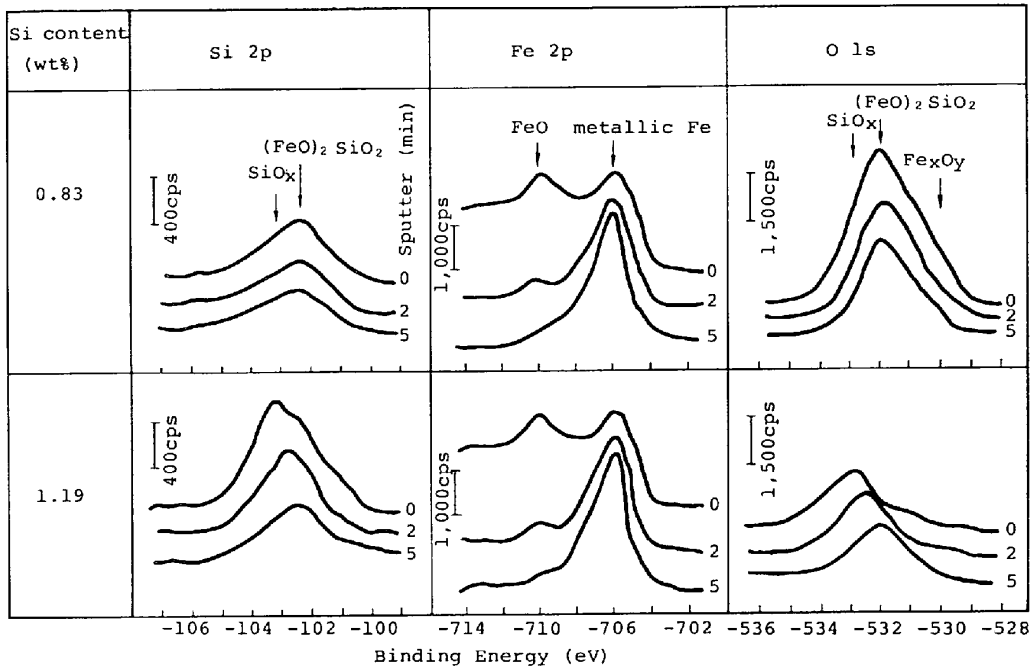


Fig. 8. ESCA survey spectrum of Si, Fe and O in the surface layer of the steel containing Si after heating 700°Cx30s.

ば、0.68%~0.83%Si 鋼 の 場 合 に は $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ を 主 体 と し て、少 量 の SiO_x を 含 む 約 200 Å 厚 の 酸 化 皮 膜 が 生 成 さ れ る の に 対 し て、1.19%Si 鋼 で は 最 外 層 に 薄 く SiO_x が 生 成 さ れ、そ の 直 下 に $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ を 主 体 と す る 酸 化 物 層 が 存 在 す る と い う 2 層 構 造 の 皮 膜 か ら な っ て い る と 考 え ら れ る。そ し て Si の 濃 化 し た 鋼 板 の Zn 浴 に よ る め じ り 性 は、皮 膜 中 の $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ と SiO_x の 生 成 量 と そ の 割 合 お よ び そ れ ぞ れ の 分 布 状 態 に よ っ て 変 化 し、と く に 最 外 層 に 化 学 的 に 安 定 な SiO_x 皮 膜 が 生 成 さ れ る と、め じ り 性 が 極 め て 悪 く な る こ と が わ か っ た。

従 来、鋼 材 の Si 濃 化 皮 膜 の 構 造 に つ い て は、Si キ ル ド 鋼 の ど ぶ 漬 け Zn め じ り^{10)~12)}、Si 含 有 鋼 の 酸 化 挙 動^{19)~21)}、Si キ ル ド 鋼 の 高 温 加 熱 ス ケ ー ル と 剝 離 性²²⁾²³⁾ さ ら に ボ ッ ク ス 焼 鈍 方 式 で 製 造 さ れ た Si 含 有 鋼 板 の 表 面 特 性 の 研 究^{24)~26)} に 関 連 し て 実 施 さ れ て い る。た と え ば C. W. TUCK¹⁹⁾ お よ び I. SVEDUNG ら²⁰⁾ は 0.06%~5.34%Si 鋼 を 20%O₂-Ar 中 で 加 熱 し、Si が 3% 未 満 で は $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ が 生 成 さ れ る が、3% 以 上 に な る と SiO_2 が 生 成 さ れ る の で 耐 酸 化 性 が 良 く な る こ と を、T. BAN ら²⁾ は 2%~3.4%Si 鋼 を 水 蒸 気 を 含 む H₂ ガ ス 中 で 765°~965°C、10⁴s 加 熱 し て、 SiO_2 と

$(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ が 生 成 さ れ た こ と を 報 告 し て い る。し か し な が ら、従 来 の 研 究 に お け る こ う し た 加 熱 条 件 は、本 研 究 の 対 象 と し て い る 条 件 と 著 し く 異 な っ て い る の で、皮 膜 構 造 に 関 し て 得 ら れ た 結 果 を 対 応 さ せ て 検 討 す る こ と は 難 し い。

ライン内焼鈍方式の連続めつきラインと同じ条件で加熱された Si 含有鋼板の皮膜構造については、ARNOLD らによる SiO_2 皮膜と推定する考え方⁵⁾ や西原らによつて ESCA 分析された SiO_2 皮膜説²⁾ が提示されている。しかしながら、本研究の主たるテーマである Si 濃

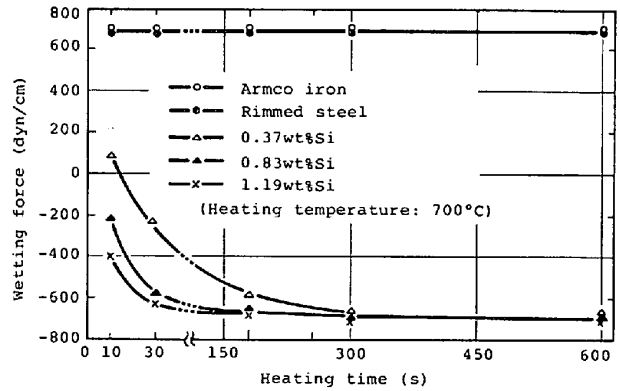


Fig. 9. Effect of reduction heating time on wetting force with heating temperature fixed at 700°C.

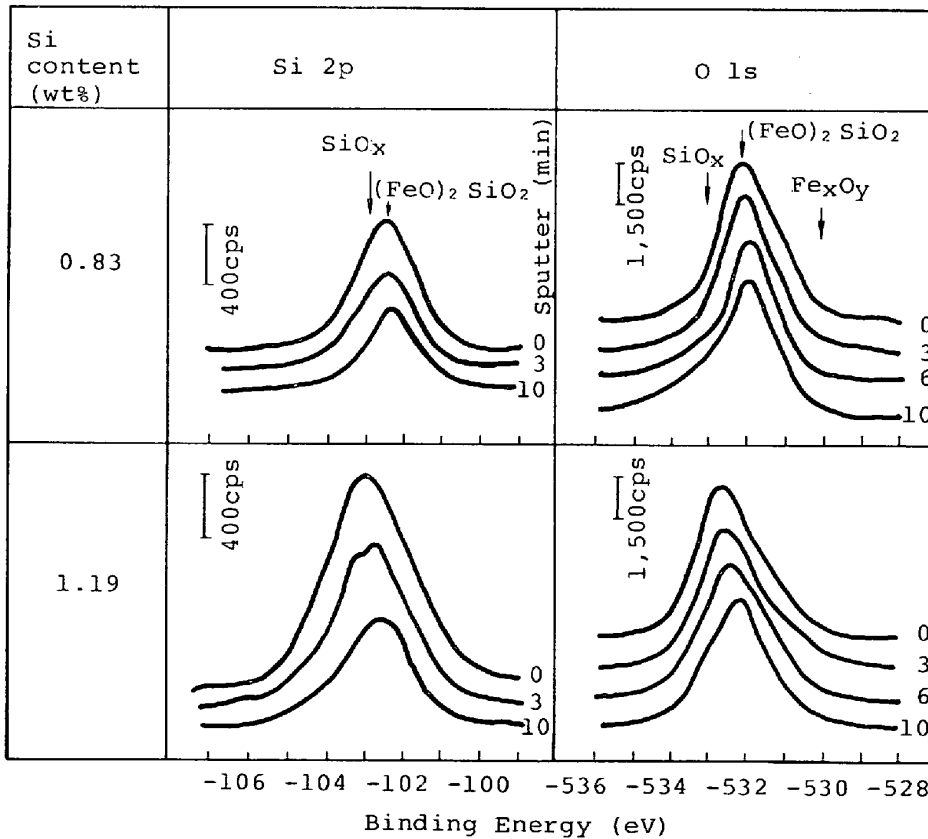


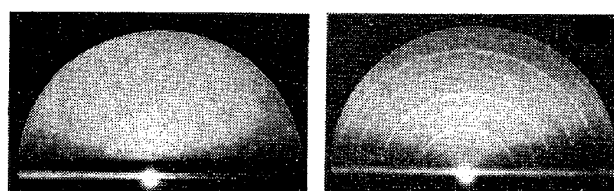
Fig. 10. ESCA survey spectrum of Si and O in the surface layer of the steel containing Si after heating 700°C×600s.

皮膜の構造と Zn 浴によるぬれ性に関する定量的な関係については十分な検討がなされていない。

そこで上記関係をより一層、明確にする目的で、Si 量の異なる 5 種類の鋼板 (No. 1, 2, 5, 7, 8) を 75% H_2-N_2 雰囲気中、露点 $-60^\circ C$ 、 $700^\circ C$ で最長 600s まで還元加熱し、ぬれ性を測定するとともに鋼板の表面皮膜を分析した。

$700^\circ C$ での還元加熱時間が長くなるとともに、ぬれの平衡付着張力は Fig. 9 に示すように変化した。すなわちアームコ鉄とリムド鋼 (Si:tr) では 600s 後でも 690 dyn/cm の良好な張力を示したが、Si 量の多い鋼板では短時間の加熱でその付着張力が急激に低下し、300s 以上の加熱になると 0.37% 以上の Si 鋼板はすべて、その付着張力が -660 dyn/cm にまで低下した。ESCA 及び RHEED を用いて、それらの皮膜を分析した。Fig. 10 および Photo. 3 の結果を、3.4 で検討した $700^\circ C$ 、30s 加熱の場合と比較するとつぎのようにまとめられる。すなわち、Si:tr の場合には加熱時間が 600s になると結晶性の低い微量の Fe_3O_4 が生成されるが、Zn 浴によるぬれ性は変化しない。なお、この微量の Fe_3O_4 は還元加熱後、RHEED パターンを撮影するまでの間の大気中暴露時に生成されたものと考えられる。0.83%Si 鋼では 180~600s 加熱されると $(FeO)_2SiO_2$ と少量の SiO_x の他に、濃度勾配をもつて O を固溶した $Fe(O)$ † および少量の FeO が特徴的に生成され、それらの生成程度に応じて Zn 浴によるぬれ性が低下する。この $Fe(O)$ と FeO の生成原因については $(FeO)_2SiO_2$ と溶融 Zn が反応したときの Willemitte ($(ZnO)_2SiO_2$) の生成にともなう副生現象をも含めて、現在、検討中である。鋼中 Si 量が 1.19% の場合には、加熱時間が長くなっても皮膜構造に基本的な変化は認められない。すなわち最外層の SiO_x とその直下に存在する $(FeO)_2SiO_2$ を主体とする酸化膜の 2 層構造よりなり、Zn 浴によるぬれ性は極めて悪い。なお $(FeO)_2SiO_2$ 一層皮膜が、鋼中 Si 量の増加にともなつて SiO_x と $(FeO)_2SiO_2$ の二層構造に変化する過程はつぎのように推定される。すなわち鋼中 Si 量および加熱時間が増大するとともに、表層 Si の濃化度が大きくなる。それに応じて $(FeO)_2SiO_2$ と SiO_x の割合が変化し、相対的に SiO_x が多くなる。鋼中 Si が増加して 1.19% になると、最外層にまずタイトな SiO_x が薄く生成され、雰囲気ガスからの O の内方拡散を抑制する。

† Photo. 3. (b) に示す回折環の半径方向での強度分布は非対象で、半径の小さい方、すなわち α -Fe の格子定数の大きい方に著しくテーリングしている。この α -Fe 結晶の格子膨張と AES 分析で認められた鋼板表面への O の濃化現象をあわせ考えて、濃度勾配をもつて O を固溶した Fe すなわち $Fe(O)$ が生成されていると推定した。

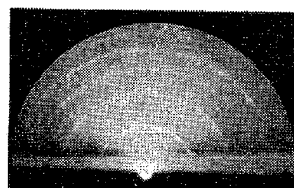


(a) Armco iron

(b) 0.83wt%Si

Wavelength of the electrons applied: 0.0343Å

Wavelength of the electrons applied: 0.0348Å



(c) 1.19wt%Si

Wavelength of the electrons applied: 0.0343Å

Photo. 3. RHEED patterns of surface layer of Armco iron and Si-containing steels after heating $700^\circ C \times 600s$.

その結果、 SiO_x 層—地 Fe 界面の O 活量が低下し、 SiO_x 直下の地 Fe 表面での選択酸化による Si の濃化が低く抑えられる。その結果、 SiO_x 層の直下に $(FeO)_2SiO_2$ を主体とする酸化層が生成、成長して、外層の SiO_x 層との二層構造の皮膜が形成されることになる。

なお、酸化状態の Fe が極く短時間のスパッタで金属状態に移行することが ESCA 分析で認められていることおよび RHEED による α -Fe の回折パターン強度変化などを総合すると、 $700^\circ C$ での加熱時間がたとえば 600s にもなると、表層の $(FeO)_2SiO_2$ や SiO_x とは別にその下側の α -Fe の結晶粒界にも Si が選択的に濃化していると考えられる。

本研究では、還元加熱した供試片を一度、大気にさらした後、それぞれの表層分析を行っている。雰囲気ガスで還元された鋼板表面は化学的に極めて活性であるので、分析前に大気中で H_2O や HC 系ガスを吸着したり、自然酸化したりすることは避けられない。ガス還元後の真の表層構造を把握するためには、還元加熱後に直接、高真空の分析装置にセットする必要があるが、この点については、現在、検討中である。

5. 結 言

Si 含有鋼板を H_2-N_2 雰囲気ガス中で短時間、加熱した後、少量の Al, Pb を含む Zn 浴に浸漬したときの動的ぬれ特性に及ぼす鋼中 Si 量、加熱前の予備処理条件

および雰囲気中での加熱条件の影響をガス還元型メニスコグラフ測定装置を用いて検討した。そして、これら諸条件に依存して変化する鋼板の表層皮膜構造とぬれ特性との関係を研究した。

おもな結果はつぎのとおりである。

(1) Zn 浴によるぬれ特性は還元加熱前の予備処理条件によつて変化する。

(2) 鋼中 Si 量が同じであれば雰囲気ガス中での加熱温度を高く、また加熱時間を長くすると平衡付着張力は小さくなる。この傾向は、Si 量が多いほど顕著である。

(3) 還元加熱によつて生成される Si の濃化した酸化皮膜は、おもに $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ と SiO_x で構成されており、その生成割合は鋼中 Si 量によつて変化する。Zn 浴によるぬれ特性は、この Si の濃化した酸化皮膜の構造と密接に関係しており、とくに最外層における SiO_x の生成比率が高くなると著しく悪くなる。

終わりに、本研究を遂行するにあつて貴重な御助言を賜つた早稲田大学 鋳物研究所 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常務取締役前田正恭研究開発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) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, 60, (1974), p. 705
- 2) 西原 実, 若野 茂, 藤野 允克, 薄木 智亮: 鉄と鋼, 66 (1980), A 81
- 3) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 鉄と鋼, 66 (1980), S 494
- 4) 安谷屋武志, 竹内 力: 鉄と鋼, 61 (1975), S 559
- 5) J. L. ARNOLD, F. C. DUNBAR, and C. FLINCHUM: Met. Trans., 8 B (1977), p. 399
- 6) W. RÄDECKER, A. HANKEL, and FRIEHE: 8th Intergalva., Proceedings, London, (1967), p. 59
- 7) J. J. SEBISTY and R. H. PALMER: 同上, p. 30
- 8) T. GLADMAN, B. HOLMES, and F. B. PICKERING: JISI (1973), p. 765
- 9) L. P. DEVILLERS, H. GUTTMAN, and P. NIESSEN: Semin. Galva Si containing Steels (1975), p. 48
- 10) P. J. GELLINGS: 同上 (1975), p. 69
- 11) V. LEROY, C. EMOND, P. CORSE, and L. HABRAKEN: 同上 (1975), p. 97
- 12) J. J. SEBISTY and G. E. RUDDLE: 同上 (1975), p. 219
- 13) V. LEROY, J. PELERIN, C. EMOND, and L. HABRAKEN: C. R. M. Leview No. 49, (1976), p. 37
- 14) 横山栄一, 稔橋真一, 馬場 鈞, 神崎文暁: 鉄と鋼, 61 (1975), S 560
- 15) 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 公文史城, 長谷川雅司: 日新製鋼技報, 37 (1977), p. 13
- 16) 古賀秀人, 内山休男, 井口高明, 高下 修: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 30
- 17) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68 (1982) 6, p. 658
- 18) 投稿中
- 19) C. W. TUCK: Corros. Sci., 5 (1965), p. 631
- 20) I. SVEDUNG and N. G. VANNERBERG: Corros. Sci., 14 (1974), p. 391
- 21) T. BAN, K. HONENKAMP, and H. J. ENGEL: Corros. Sci., 19 (1979), p. 283
- 22) 浦井正章, 三木賢二: 鉄と鋼, 60 (1974), S 670
- 23) 福塚敏夫, 中村峻之, 佐藤始夫, 小久保一郎, 石田隆一: 鉄と鋼: 66 (1980), p. 1512
- 24) V. LEROY, J. P. SERVAIS, and L. HABRAKEN: C. R. M. Review No. 35 (1973), p. 69
- 25) V. LEROY, H. GRAAS, C. EMOND, and L. HABRAKEN: Mem. Sci. Rev. Metall. (1976), p. 599
- 26) 鈴木堅市, 東 光郎, 加藤昭年: 鉄と鋼, 66 (1980), S 77