

## 論 文

## アルミキルド鋼板の溶融亜鉛によるぬれ性

広瀬 祐輔\*・住谷 次郎\*・戸川 博\*

## Wetting Characteristics of Aluminium-killed Steel with Molten Zinc

Yusuke HIROSE, Jiro SUMIYA and Hiroshi TOGAWA

## Synopsis:

Relations between Al-enrichment to the surface layer of Al-killed steel sheets during short-time heating in an  $H_2-N_2$  atmosphere and its wetting characteristics with a molten zinc were studied in connection with the surface structures of the steel sheets.

1) The wettability of Al-killed steel sheets with the molten zinc after the reduction-heating for a short time varies depending on the Al concentration of the surface layer. It is degraded in accordance with the thickness of aluminosilicates which is formed on the surface layer.

2) While the degree of Al-enrichment is notably increased by heating at temperatures above  $800^\circ C$ , the wettability does not decrease. In this case, the film consists of a defect spinel type structure of  $\langle 111 \rangle$  oriented  $\gamma-Al_2O_3$  which is partially substituted with Fe at the vacancy site.

3) The degree of Al-enrichment to the surface layer varies depending on the quantity and the state of Al in the steel sheets. When Al is stabilized as AlN, the Al-enrichment by reduction-heating is significantly depressed.

4) The wettability does not decrease after the partial oxidizing treatment which forms visible oxide films on the steel surface, followed by the reduction-heating.

## 1. 緒 言

近年、連続鋳造法で製造された鋼板の比率が高くなり、溶融 Zn めつき用原板としても従来のリムド鋼に替わって連铸 Al キルド鋼が多量に使用されるようになってきた。しかし、Armco-Sendzimir 方式あるいは無酸化炉方式のいわゆるライン内焼鈍タイプの連続溶融 Zn めつきラインにおいては、Al キルド鋼の Zn めつき性がリムド鋼のそれに比べて劣り、めつき密着不良やめつきなどのトラブルが発生しやすいことが知られている。このことについては、一般に Al を始めとする鋼中易酸化性元素の鋼板表層への濃化との関連が指摘されている<sup>1)~3)</sup>が、これらの研究の多くは長時間焼鈍材あるいは弱(無)酸化処理を付与せずに、直接に  $H_2-N_2$  雰囲気ガス中で還元加熱した鋼板の表層皮膜を調査したものであり、溶融めつきにおける必要条件である Zn めれ性の良否と関連させて研究した例はほとんどみられない。

著者らは先に、Si 含有鋼板の Zn 浴によるぬれ性についてガス還元型メニスコグラフを用いて調査し、 $H_2-N_2$  雰囲気ガス中での短時間加熱によつて鋼板表層に形成される酸化皮膜と Zn めれ性の関係およびそれに及ぼす酸化-還元条件の影響について報告してきた<sup>4)~6)</sup>。本

研究では、今までは必ずしも十分には明らかにされていなかった Al キルド鋼の Zn めれ性に及ぼす鋼中 Al の量およびその固溶-析出状態の影響、さらに還元加熱前の弱酸化処理条件の影響などについて調査し、Al キルド鋼の Zn めれ性と鋼板表面に形成される皮膜との関係を明らかにした。

## 2. 供試材および実験方法

## 2.1 供試材

Sol. Al 量を 0~0.078 wt% の範囲で変化させたリムド鋼及び Al キルド鋼の冷間圧延材(営業生産ラインでの製造材)を供試材とした。いずれの供試材も熱間圧延仕上げ温度は  $910^\circ C$ 、巻き取り温度は  $585^\circ C$ 、冷間圧延率は 75% で、その板厚は 0.8 mm である。供試材の

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

Element No.	C	Si	Mn	P	S	N	Sol. Al
1	0.04	tr	0.30	0.014	0.013	0.0032	tr
2	0.04	0.01	0.29	0.013	0.011	0.0039	0.005
3	0.05	0.01	0.31	0.018	0.012	0.0043	0.013
4	0.04	0.01	0.32	0.018	0.011	0.0038	0.023
5	0.06	0.01	0.27	0.013	0.016	0.0039	0.034
6	0.05	0.01	0.32	0.015	0.012	0.0046	0.052
7	0.05	0.01	0.33	0.016	0.011	0.0042	0.078

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 6 月 16 日受付 (Received June 16, 1982)

\* 日新製鋼(株)阪神研究所 (Hanshin R & D Laboratory, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

化学成分を Table 1 に示す。Zn ぬれ性の測定および鋼板の表面分析には、冷間圧延材をトリクレン蒸気脱脂し、さらに石油ベンジンで洗浄したものをを用いた。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 AlN 析出焼鈍

Table 1 に示した試料 No. 5 について 550~700°C, 1 h (加熱および冷却速度; 100°C/h), N<sub>2</sub> ガス中で予備的に加熱・焼鈍を行って、その鋼中 Al の AlN としての析出率を変化させた。その後、15% HCl + 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混酸中で 80°C, 30 s 酸洗することによつて、焼鈍時に生成された表層皮膜を除去し、さらにサテンバフ研磨を行つたものを以下の Zn ぬれ性の測定および表面分析実験に使用した。

AlN 析出率は

$$\text{AlN 析出率} = \frac{\text{AlN としての N}}{\text{Total N}} \times 100 (\%)$$

と定義し、整理した。AlN としての N の分析は、ブロム-エステル法により AlN を抽出し、その窒素量を定量する方法で行つた。

### 2.2.2 Zn ぬれ性の測定

Zn ぬれ性の測定には、既報<sup>6)</sup> のガス還元型メニスコグラフを用い、その測定条件はすべて前報<sup>6)~8)</sup> に準じた。ぬれ性の指標としては、試片を Zn 浴に 10 秒間浸漬した時の付着張力と、付着張力値が平衡に達するまでの時間を採用した。

一部の試料については、還元加熱する前に既報<sup>9)</sup> の弱酸化炉シミュレート装置で、弱(無)酸化処理した。弱酸化炉の雰囲気温度は 1250°C, 空燃比は 0.85~1.18, 試片の加熱条件は 650°C, 0 s とした。

### 2.2.3 鋼板表層の皮膜分析

Zn ぬれ性を測定する場合と同一の H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> ガス雰囲気下で還元加熱した試料を、IMA および AES による表層の元素分析, ESCA による状態分析, さらに RHEED による表層皮膜の同定実験に供した。これらの分析条件は、すべて前報<sup>6)</sup> に準じた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 Zn ぬれ性に及ぼす鋼中 Sol. Al 量の影響

Zn 浴に浸漬する前の試片の還元加熱条件を 700°C, 30 s とし、浴浸漬直前の試片の温度を 460°C 一定とした時の、鋼中 Sol. Al 量と Zn ぬれ性の関係を Fig. 1 に示す。Sol. Al の増加に伴つて 10 s 浸漬後の付着張力は順次低くなり、Sol. Al tr. の 670 dyn/cm から Sol. Al 0.078 wt% での 330 dyn/cm 前後にまで低下した。また、ぬれの速さの指標であるぬれ平衡に達するまでの

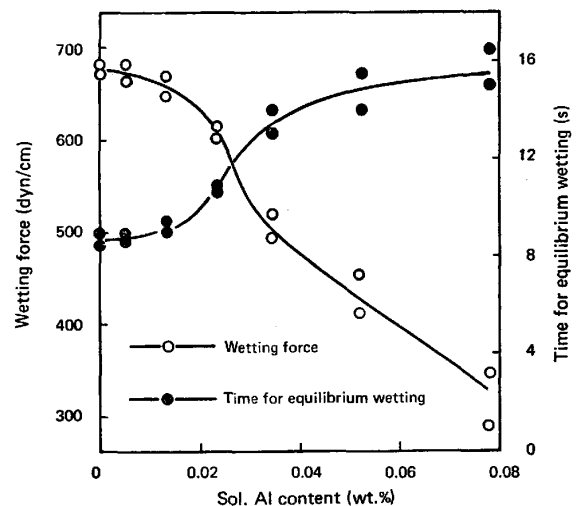


Fig. 1. Effect of Al content of the steel sheets on wetting characteristics after reduction-heating of 700°C x 30 s.

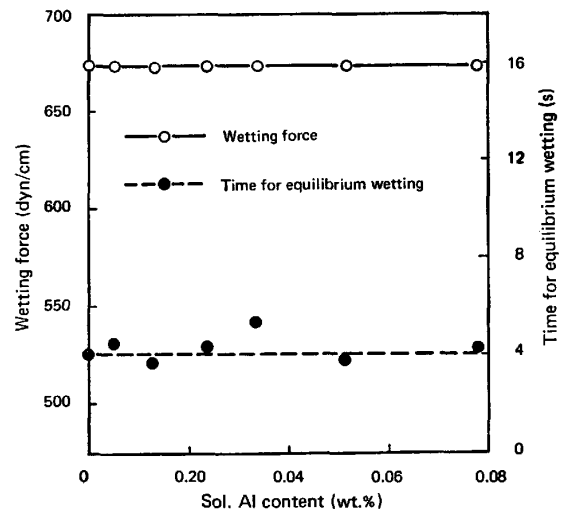


Fig. 2. Relation between Al content of the steel sheets and wetting characteristics after heating of 530°C x 10 s.

時間も Sol. Al 量の増加とともに長くなり、Sol. Al 量の多い鋼板はそのぬれの速さが小さくなることがわかつた。

Fig. 2 は還元加熱条件を 530°C, 10 s という低温、短時間とした時の鋼中 Sol. Al 量と付着張力およびぬれ平衡時間の関係を示したものである。図示のとおり、付着張力およびぬれ平衡時間は鋼中 Sol. Al 量に関係なくほぼ同水準の 670 dyn/cm という良好な値を示しており、この還元加熱条件では、鋼中 Al の多少がぬれ挙動に影響を及ぼさないことがわかる。このことと Fig. 1 の結果から、700°C, 30 s 還元加熱した場合には鋼中元素が鋼板表層に濃化し、溶融 Zn と鋼板とのぬれ反応を何らかの形で阻害したものと推定される。なお、Fig. 2 においてぬれ平衡時間が 4 s と短いのは、この熱サイクル

の下では鋼板の塑性歪みが完全には解放されず、その結果として、Zn 浴によるぬれ反応速度が大きくなったことをあらわしている<sup>6)</sup>。

### 3.2 Zn ぬれ性に及ぼす鋼板表層の皮膜構造の影響

530°C, 10s および 700°C, 30s の還元加熱処理による鋼板表層構成元素の変化を IMA によつて測定し、

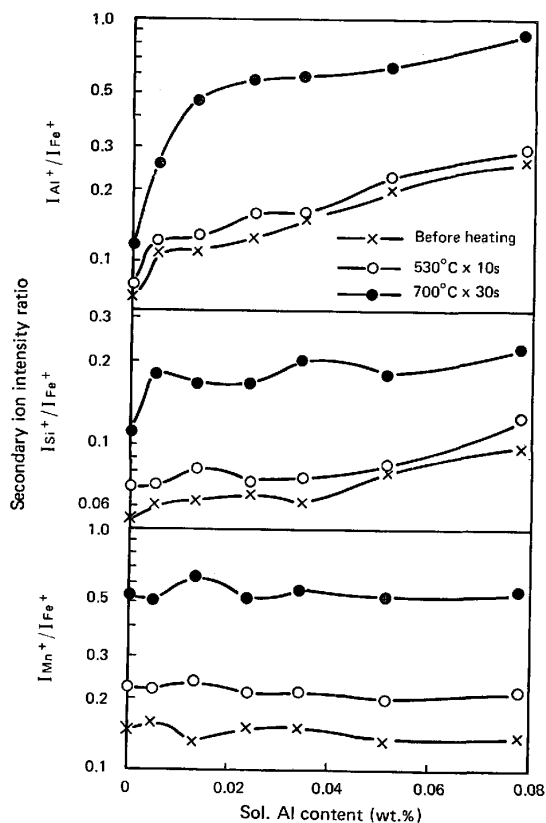


Fig. 3. Relation between Al content of the steel sheets and surface enrichment of Al, Si and Mn at the outermost layer depending on the reduction-heating conditions (Analyzed by IMA).

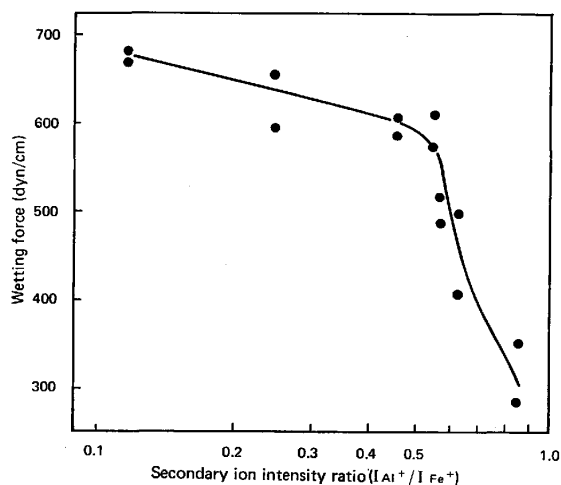


Fig. 4. Relation between the degree of Al enrichment at the outermost layer and wetting force after reduction-heating of 700°C x 30s.

Zn ぬれ性との対応を調査した。加熱前後での鋼板最表層における Al, Si, Mn の Fe に対する 2 次イオン強度比の変化を Fig. 3 に示す。530°C, 10s という低温・短時間の還元加熱では、いずれの元素も加熱前とほぼ同水準のイオン強度比を示しているのに対して、700°C, 30s 還元加熱した後では、各元素とも加熱前に比べて Fe に対するそれぞれの 2 次イオン強度比が高くなつており、この還元加熱によつてこれらの鋼中元素が鋼板表層に濃化したことを示している。700°C, 30s 加熱前後の各元素の 2 次イオン強度比と Sol. Al 量との関係においては、Si は Sol. Al tr の場合を除くと Sol. Al 量に関係なくほぼ同水準の、また Mn もほぼ同一の値を示しているのに対して、Al の強度比は Sol. Al 量の増加にもなつて高くなつている。この鋼板表層での Al 濃度の大小は同時に、Fig. 1 に示した Zn ぬれ性の良否とも対応している。すなわち、700°C, 30s 還元加熱した Sol. Al 量の異なる各種鋼板の Zn 浴によるぬれ付着張力と鋼板表層での Al 濃度の関係は Fig. 4 のとおりであり、ぬれ性の低下が鋼板表層の Al 濃度の大小に一義的に依存していることがわかる。

Photo. 1 は 700°C, 30s 還元加熱した試料 No. 1 および No. 7 の電子回折反射模様を示す。No. 1 からは  $\alpha$ -Fe 以外に FeO からの弱い回折が認められる。これに対して、No. 7 では既報<sup>7)</sup>のものと同様の O を固溶した  $\alpha$ -Fe、すなわち Fe(O) と推定される回折環のほか、アルミノシリケートに相当する回折模様が強くあらわれている。このことから 700°C, 30s 還元加熱した Al キルド鋼の Zn ぬれ性が悪いのは、鋼板表層に生成されるアルミノシリケート系の酸化物および O を固溶した  $\alpha$ -Fe に起因しているものと推定される。

Fig. 4 に示した鋼板の表層 Al 濃度と Zn ぬれ性との関係は、還元加熱条件を 700°C, 30s 一定としたときのものであるが、その加熱条件を変えると鋼板表層の皮膜構造も異なり、その結果として前述の関係も変化することが考えられる。そこで、以下の調査を実施した。

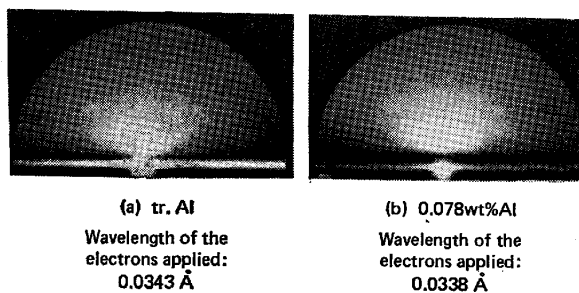


Photo. 1. RHEED patterns of trace Al-containing and 0.078 wt% Al-containing steel surface layer after reduction-heating of 700°C x 30s.

Fig. 5 は Sol. Al 0.078 wt% の試料 No. 7 について、還元加熱温度と Al, Si および Mn の表層濃度との関係を示したものである。加熱温度を 700°C より高くすると、Fe に対する Si および Mn の 2 次イオン強度比は幾分、低下しているのに対して、Al の 2 次イオン強度比は温度が高くなるとともに大きくなり、700°C から 850°C に上昇させると約 15 倍に増大した。しかし、この 850°C での還元加熱後のぬれ付着張力値は、Fig. 6 に示すように 670 dyn/cm 前後の高い値を示しており、Al が著しく濃化しているにもかかわらず良好な Zn ぬれ性を保持していた。鋼板表層の Al 濃度と Zn 浴によるぬれ性の関係に及ぼす鋼板の還元温度の影響を明確にする目的で、還元加熱処理後の鋼板表層の皮膜物質を同定した。Photo. 2 に示す 850°C, 30s 還元加熱した試

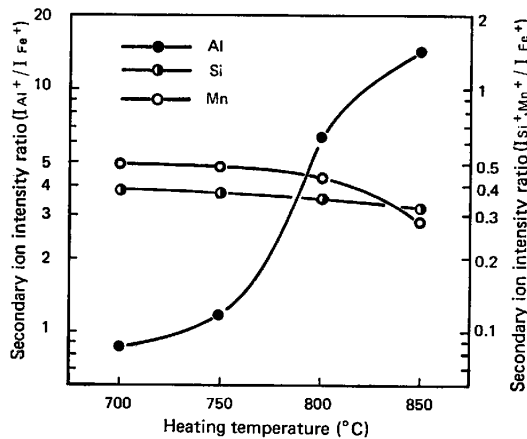


Fig. 5. Effect of reduction-heating temperature on the degree of Al enrichment to the surface of 0.078 wt% Al-containing steel sheets (Holding time : 30s) (Analyzed by IMA).

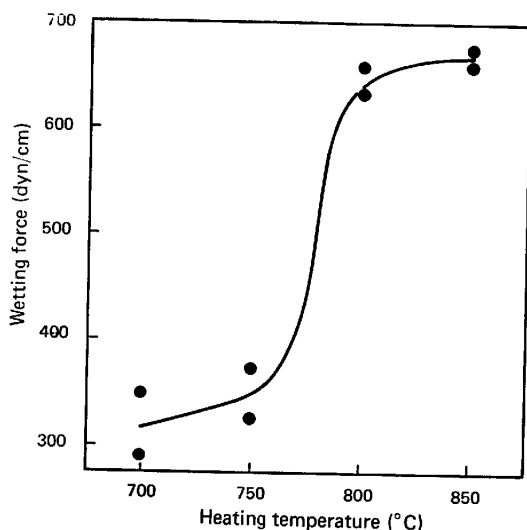
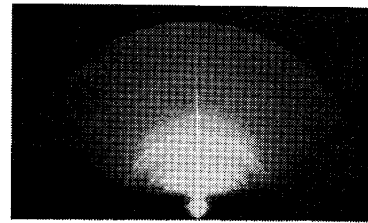


Fig. 6. Effect of reduction-heating temperature on wetting characteristics of 0.078 wt% Al-containing steel sheets (Holding time : 30s).



Wavelength of the electrons applied:  
0.0316 Å

Photo. 2. RHEED patterns of 0.078 wt% Al-containing steel surface layer after reduction-heating of 850°C x 30s.

料 No. 7 の電子回折反射模様には、〈111〉配向性の強い欠陥スピネル型  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の回折環が明瞭に認められる。さらにこの写真から、333 回折強度が純粋な  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のそれに比べて極めて強いことがわかるが、このことと Fig. 5 には直接的には示していないが表層の元素分析において Fe が検出されたことを考えあわせることによつて、鋼板表層の皮膜物質は  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  空孔部に Fe が侵入した、いわゆる  $\text{Al}(\text{Fe}_{1/3}\text{Al}_{5/3})\text{O}_4$  状態の酸化物であると推定した。

以上の結果を総合すると、Zn ぬれ性の良否と鋼板表層への Al 濃化現象との関係はつぎのようにまとめることができる。すなわち、還元加熱温度が 700~750°C と比較的の低い場合には鋼板表層への Al 濃化度が低く、相対的に Si 濃化度が高くなつて、熱的に安定な酸化物であるアルミノシリケートがその表層に形成され、Zn ぬれ性を著しく低下させる。これに対して、還元加熱温度を 800~850°C にまで高くすると、鋼板表層には Si, Mn 以上に Al が著しく濃化し、〈111〉配向性の強い欠陥スピネル型  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成される。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  は比較的、化学的には活性であり<sup>9)</sup>、さらに前述のようにその空孔部に少量の Fe が侵入した状態にあると推定されることから、この表面生成物が Zn ぬれ性の改善に有効に作用しているものと考えられる。

### 3.3 Zn ぬれ性に及ぼす鋼中 AlN 析出率の影響

Sol. Al として示される Al は、鋼中に固溶された原子状 Al と AlN 化合物中に含まれる Al との合計値であるが、鋼中 Al の表層への濃化現象を Sol. Al 量と関係づけて論ずる場合には、これら鋼中 Al の存在状態との関係を考慮する必要がある。Fig. 1 および Fig. 2 に示した Zn ぬれ性の測定に用いた試料は、熱延巻き取り温度 585°C の熱間圧延材を 75% 冷間圧延した後に、急速短時間加熱したものであり、還元加熱後の AlN 析出率はいずれの試料においても 15% 以下であつた。そ

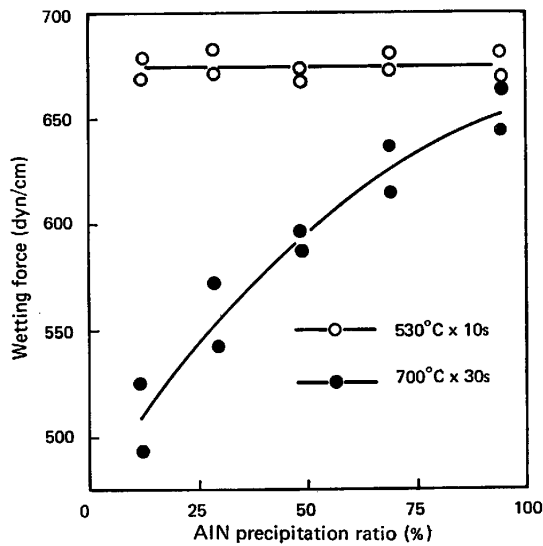


Fig. 7. Effect of AlN precipitation ratio on wetting characteristics of 0.034 wt% Al-containing steel sheets depending on the reduction-heating conditions.

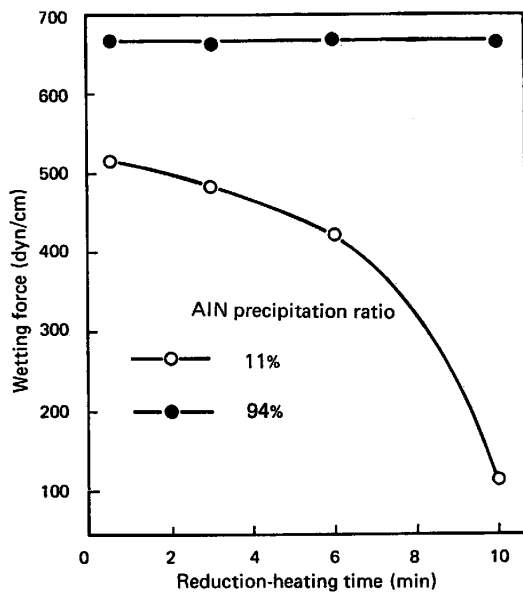


Fig. 8. Effect of reduction-heating time on wetting characteristics of 0.034 wt% Al-containing steel sheets with AlN precipitation ratio of 11% and 94%. (Reduction-heating temperature: 700°C)

ここで、鋼中 Al の固溶-析出状態と Zn ぬれ性との関係を明確にする目的で、No. 5 の試料を 550~700°C の種々の温度で焼鈍して、AlN 析出率を 11~95% の範囲で変化させた後に、それぞれの Zn ぬれ性を測定した。

Fig. 7 は AlN 析出率を 11% および 94% に調整した試料 No. 5 を、700°C、30s および 530°C、10s 還元加熱した後の Zn ぬれ性を示したものである。530°C、10s 加熱では、AlN 析出率に関係なくほぼ同一の高い付着張力を示しているが、700°C、30s では AlN 析出

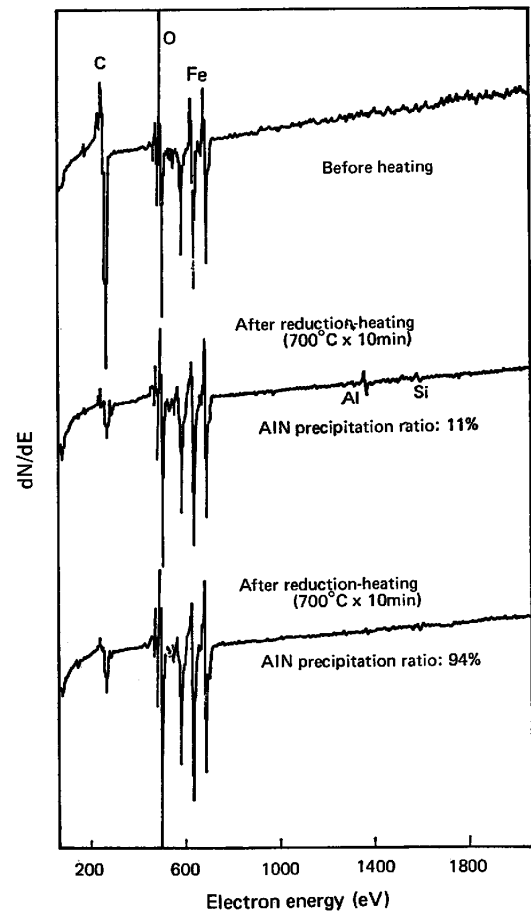


Fig. 9. Auger electron spectra at the outermost layer of the specimens with the AlN precipitation ratio of 11% and 94%.

率が低いもの程、還元加熱後の Zn ぬれ性が低下している。このことと、Fig. 4 に示した鋼板の表層 Al 濃度の大小と Zn ぬれ性との関係を総合すると、AlN 析出率の高いものは、700°C、30s 還元加熱した後も、鋼中 Al が鋼板表層に濃化しにくいことを意味していると考えられる。この傾向は、還元加熱温度を 700°C 一定として、加熱時間を長くした時の付着張力値の変化にも明瞭にあらわれている。すなわち、Fig. 8 に示すように、AlN 析出率が 94% と高い場合には、加熱時間を 10min にまで長くしてもそのぬれ付着張力値は全く低下せず、約 670 dyn/cm を保持している。これに対して AlN 析出率が 11% の場合には、還元加熱時間が長くなるにしたがつてその付着張力値が低下し、10min 間の還元加熱後にはその値は 110 dyn/cm にまで低下していた。

### 3.4 鋼中 Al の固溶-析出状態と鋼板表層の皮膜構造の関係

Zn ぬれ性の良否と、鋼中 Al の固溶-析出状態に依存して変化する鋼板表層の Al 濃度との関係を明らかにす

るために、AIN 析出率 11% および 94% の試料 No. 5 を対象として、還元加熱前および 700°C, 10 min 還元加熱後の鋼板表面を分析した。

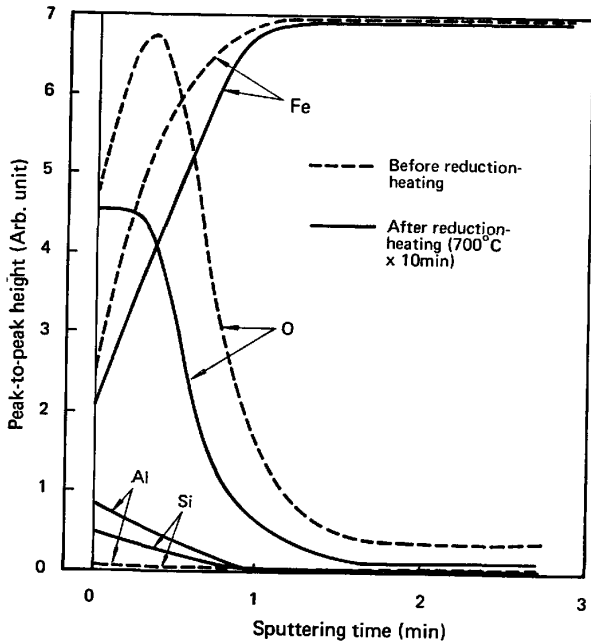


Fig. 10. Concentration profile of the elements Al, Si, Fe and O of 0.034% Al-containing steel sheets with AIN precipitation ratio of 11% (Analyzed by AES).

Fig. 9 は AES 分析による鋼板最表層のオージェスペクトルを示す。AIN 析出率 11% のものは還元加熱による Al の濃化が明瞭に認められるのに対して、AIN 析出率 94% では 10 min 加熱後も Al のピークは認められなかつた。鋼板の最表層で Al の濃化が認められた AIN 析出率 11% の試料での、各元素の深さ方向分布を Fig. 10 に示す。図示曲線から、Al および Si の濃化層は約 100Å の深さに及んでいることがわかるが、この濃化層が Photo. 1 で認められたアルミノシリケート皮膜に相当していると考えられる。

Fig. 11 に鋼板表層での ESCA スペクトルを一括して示す。いずれの試料においても、Al は 3 価に近い状態で鋼板表層に濃化しているが、AIN 析出率の低い方がその濃化の程度は著しい。なお鋼中 Si, Mn もそれぞれ 4 価および 2 価の酸化物状態で表層に濃化しているが、その濃化の程度は還元加熱前の AIN 析出率の大小の影響をほとんど受けていない。なお、両試料とも Fe は最表層では金属状 Fe と少量の 2 価状態の Fe が混在した状態にあるが、これは還元加熱処理から ESCA 分析に供する間での大気中酸化に起因するものと考えられる<sup>5)</sup>。

AES 分析および ESCA スペクトルを測定したのと同

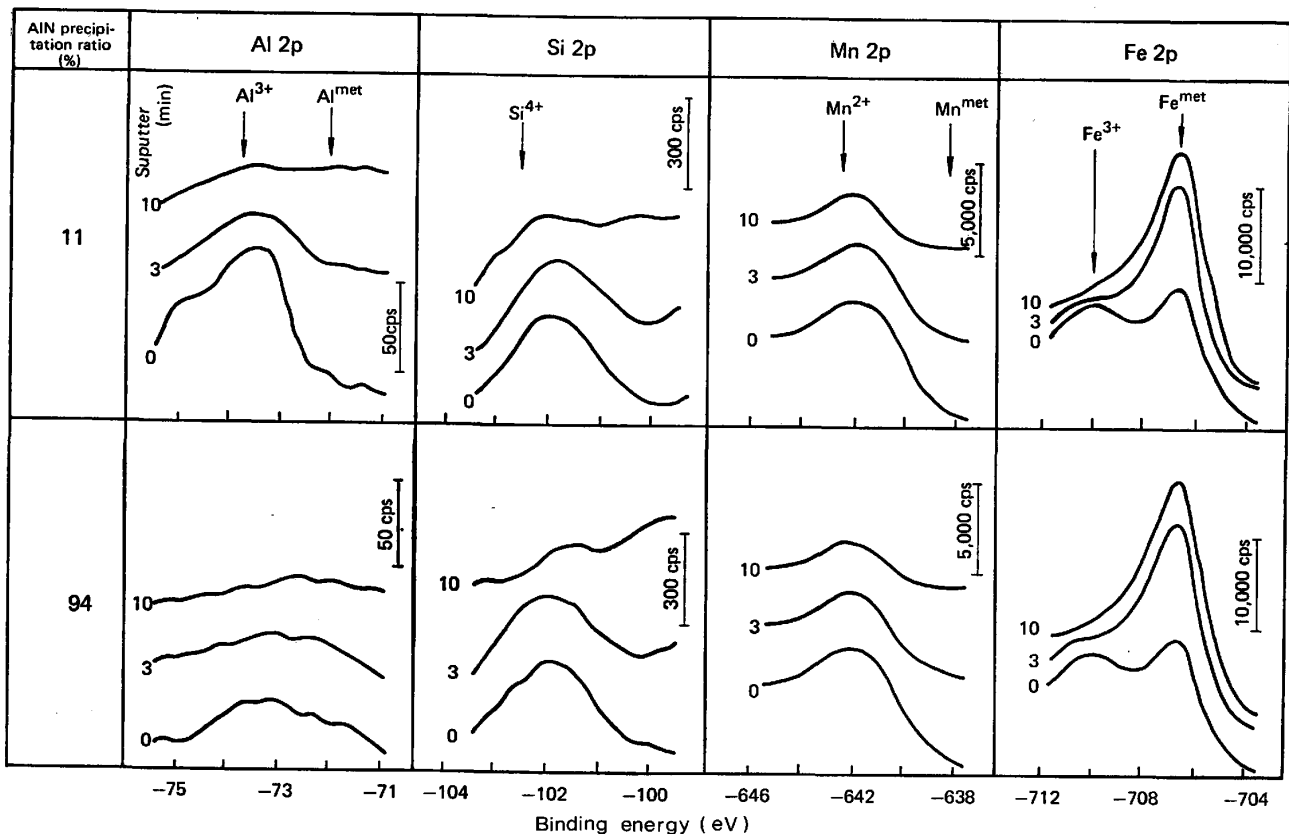


Fig. 11. ESCA survey spectra of Al, Si, Mn and Fe in surface layer of 0.034 wt% Al-containing steel sheets after reduction-heating of 700°C x 10 min.

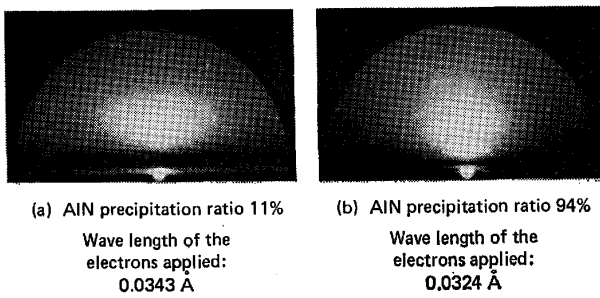


Photo. 3. RHEED patterns of surface layer of steel sheets with AlN precipitation ratio of 11% and 94% (Reduction-heating : 700°C × 10 min).

じ加熱履歴を受けた鋼板の RHEED 回折模様を Photo. 3 に示す。AlN 析出率 11% の試料からはアルミノシリケートに相当する強い回折環が認められるほかに、O を固溶していると推定される α-Fe の回折環が明瞭に認められる。これに対して AlN 析出率 94% の試料からは、α-Fe のほかにきわめて弱い FeO およびアルミノシリケートに相当する回折環が認められるにすぎない。

以上の結果から、Zn ぬれ性の良否に及ぼす鋼中 Al の固溶-析出状態の影響はつぎのようにまとめることができる。すなわち、鋼中 Al の大部分が固溶状態で存在する場合には、700°C での還元加熱処理によつてその Al は酸化物 (アルミノシリケート) として鋼板表面に著しく濃化すると同時に Fe(O) も生成されて、Zn ぬれ性を低下させる。これに対して、Al が AlN として固定されている場合には、鋼板表面への Al 濃化現象が抑制され、かつ Fe(O) も生成されにくく、結果的には Zn 浴による鋼板のぬれ性もほとんど低下しない。

3.5 Zn ぬれ性に及ぼす還元加熱前の弱(無)酸化処理の影響

著者らは既に、Si 含有鋼板においては弱酸化処理工程で可視的な酸化皮膜を生成させた後に、適切な温度および時間で還元処理すると鋼板表面への Si の濃化が抑制されて、良好な Zn ぬれ性が得られることを報告した<sup>9)</sup>。そこで Al キルド鋼についても、実際の連続溶融 Zn めつきラインでの NOF 操業に必要な基礎データを目的で、その Zn ぬれ性に及ぼす酸化-還元条件の影響を検討した。

還元加熱処理を 700°C、30s 一定とした場合の、試料 No. 1 と No. 7 の Zn ぬれ性に及ぼす還元加熱前の弱(無)酸化処理時の空燃比の影響を Fig. 12 に示す。Sol. Al tr. の試料 No. 1 は、いずれの空燃比においてもほぼ同水準の 670 dyn/cm という良好な Zn ぬれ性を示していた。これに対して Sol. Al 0.078 wt% の試料

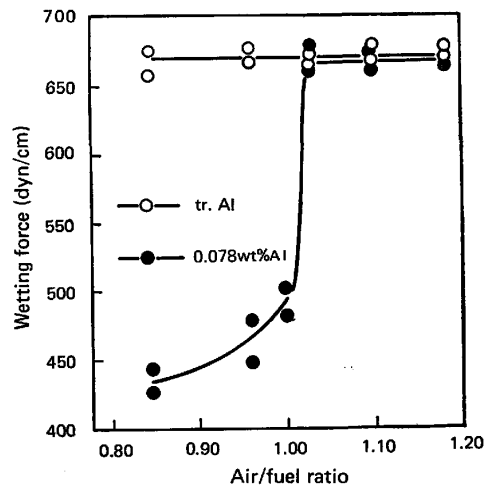


Fig. 12. Effect of oxidizing conditions before reduction-heating on wetting characteristics (Reduction-heating conditions : 700°C × 30s).

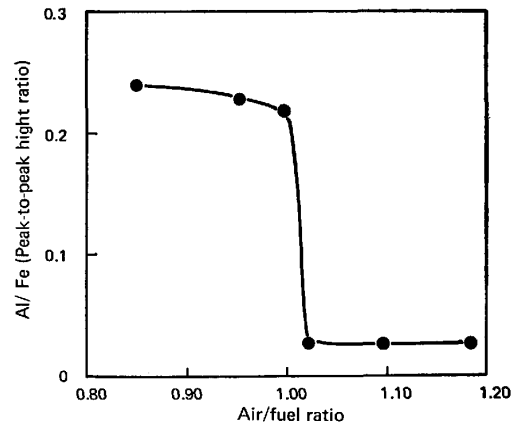


Fig. 13. Effect of oxidizing conditions before reduction-heating on the degree of Al enrichment at the outermost layer of the 0.078 wt% Al-containing steel sheet (Analyzed by AES) (Reduction-heating conditions : 700°C × 30s).

No. 7 では、空燃比 1.02 付近を境としてそれ以上では極めて良好な Zn ぬれ性を有していたが、空燃比が 1.02 より小さくなるとその付着張力値が 450 dyn/cm 前後にまで低下した。空燃比 1.02 以上では、弱酸化処理後に鋼板表面に可視的な酸化皮膜が生成されていたが、これ以下では弱(無)酸化処理後の鋼板表面での変色は認められなかった。このように弱(無)酸化処理時の空燃比の大小に依存して鋼板表面に可視的な酸化皮膜が生成されるが、その酸化皮膜の存在と Zn ぬれ性との関係は、前報<sup>9)</sup> の Si 含有鋼板の場合と同様である。

Fig. 13 に還元加熱処理後の鋼板表面での Al 濃度と弱(無)酸化処理時の空燃比との関係を示す。図示のとおり、可視的な酸化皮膜を生成させた後に 700°C、30s 還元加熱した場合には Al の濃化は認められないが、空燃比を 1.02 未満に抑えて可視的な酸化皮膜を生成させな

い場合には、その後の還元加熱処理によつて鋼中 Al が鋼板表層に濃化していた。これらの結果から、弱酸化処理工程で生成される可視的な酸化皮膜は、つぎの還元加熱工程での Al の鋼板表層への濃化を抑制する作用を有し、その結果として溶融 Zn 浴による良好なぬれ特性を保持し得ると結論づけることができる。なお、この Zn ぬれ性に対する可視的な酸化皮膜の作用については、前報<sup>8)</sup>で述べた Si 含有鋼板の場合と同じ機構によるものと推定される。すなわち、弱酸化処理時に Al, Si, Mn 等を安定酸化物の形でとり込んだ  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層が生成されるが、この Fe 酸化物は還元加熱処理時に Fe に還元されて、鋼板表面を多孔質で、かつ粗にする作用がある。また、Fe の酸化皮膜内部にとり込まれている熱的に安定な Al, Si 及び Mn などの微少酸化物は、還元 Fe 層内に未還元のまま分散・残留する。したがつて、還元加熱処理時に鋼中 Al が最表層に濃化するためには、還元 Fe 層直下の固溶 Al が還元 Fe 層を拡散することが必要となり、700°C, 30 s という短時間の還元加熱処理では、Al は鋼板表層にはほとんど濃化しない。このことと、前述のように鋼板の表面形状を変える作用とが相まつて良好な Zn ぬれ性が保持される。

#### 4. 結 言

Al キルド鋼を H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 雰囲気ガス中で短時間、加熱したときの、鋼中 Al の鋼板表層への濃化現象と Zn ぬれ性の関係を、それぞれの鋼板表層の皮膜構造と関連づけて研究した。おもな結果はつぎのとおりである。

(1) 700°C で短時間、還元加熱した Al キルド鋼の Zn ぬれ性は、鋼板表層での Al の濃度に依存して変化する。すなわち、表層の Al 濃度が高くなり、鋼板表層に形成されるアルミノシリケート皮膜が厚くなるほど、その Zn ぬれ性は低下する。

(2) 還元加熱温度が 750°C 以下の場合には鋼板表層での Al 濃化度は小さいが、熱的に安定なアルミノシ

リケート皮膜が形成されるのでその Zn ぬれ性は非常に低くなる。これに対して、800°C 以上の還元加熱処理では Al が表層に著しく濃化するが、鋼板表層には〈111〉配向性が強く、かつ Al( $[\text{Fe}]_{1/3}\text{Al}_{5/3}\text{O}_4$ )と推定される比較的、化学的に活性な皮膜が生成されるので、良好な Zn ぬれ性が得られる。

(3) 還元加熱処理後の鋼板表層での Al 濃度は、Al の量および鋼中での固溶-析出状態に依存する。すなわち、Al の大部分が固溶状態にある場合には短時間の還元加熱によつて鋼板表層に酸化物として濃化するが、鋼中 Al が AlN として固定されている場合には、還元加熱による Al の表層濃化は大幅に抑制される。

(4) 弱酸化処理によつて可視的な酸化皮膜を生成させた後に還元加熱すると、Zn ぬれ性は低下しない。

最後に、本研究を遂行する上で有益なご助言をいただいた早稲田大学鋳物研究所長、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。

#### 文 献

- 1) D. J. BLICKWEDE : Met. Prog., 96 (1969), p. 77
- 2) J. P. SERVAIS, H. GRASS, and V. LEROY : C. R. M. Review No. 44 (1975), p. 29
- 3) V. LEROY, J. RICHELMI, and H. GRASS : C. R. M. Review No. 49 (1976), p. 49
- 4) 西原 実, 若野 茂, 藤野允克, 薄木智亮 : 鉄と鋼, 66 (1980), A 81
- 5) I. OLEFJORD, W. LEIJON, and U. JELLEVSTAM : Applications of Surface Science, 6 (1980) p. 241.
- 6) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎 : 鉄と鋼, 68 (1982), p. 658
- 7) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎 : 鉄と鋼, 68 (1982), p. 665
- 8) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎 : 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2551
- 9) F. A. COTTON and G. WILKINSON : Advanced Inorganic Chemistry (1962) [Wiley, New York]