

高強度鋼板の熔融亜鉛めっきぬれ性および合金化挙動に及ぼす内部酸化の影響

Effect of Internal Oxidation on the Wettability by Molten Zinc and Galvannealing Behavior of High Tensile Strength Steel Sheets

鈴木 善継 SUZUKI Yoshitsugu JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員(課長)
杉本 芳春 SUGIMOTO Yoshiharu JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員(副部長)・Ph.D.
藤田 栄 FUJITA Sakae JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部長・工博

要旨

高強度鋼板の熔融亜鉛めっきぬれ性および合金化特性を改善するために、特殊熱処理による熱間圧延母材の表面改質を検討した。極低炭素系 0.31mass%Si-1.02 mass%Mn-0.069 mass%P 添加熱間圧延鋼板の熱処理をシミュレートしたところ、鋼板表層部が内部酸化した。この内部酸化層は黒皮酸洗、冷間圧延を経ても残存した。内部酸化層と固溶 Si, Mn との間の酸化還元反応、および、熱処理時に地鉄表層部における Si, Mn 活量が低下することにより、再結晶焼鈍後の Si, Mn 表面濃化量が顕著に抑制された。その結果、熔融亜鉛に対する焼鈍板表面のぬれ性が改善された。さらに、合金化遅延元素である P の固溶量も低減し、合金化温度が低減することで、 Γ および Γ_1 相が抑制され、耐パウダリング性が顕著に改善した。この新規技術を活用することで、めっき品質に優れた高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板を開発した。

Abstract:

Surface modification by special heat treatment of hot rolled steel sheets was investigated to overcome the problems of high tensile strength steel sheets, such as wetting by molten zinc and deterioration of galvannealing reaction. Steel surface was internally oxidized by heat treatment of a 0.31mass%Si-1.02mass%Mn-0.069mass%P bearing ultra low carbon hot-rolled steel. The internal oxidation layer remained after a scale pickling and cold rolling process. By the redox reaction between the internal oxides and solute Si, Mn, and low Si, Mn activity due to a depletion layer formed during the heat treatment, the amount of Si, Mn selective surface oxidation after recrystallization annealing was remarkably decreased. The resultant suppression of the selective surface oxidation improved in wettability by the molten Zn of annealed steel sheet surface. In addition, the amount of solute P that delays the Zn-Fe galvannealing reaction was reduced and the galvannealing temperature was reduced. The galvannealing temperature reduction suppressed the formation of Γ and Γ_1 phase and remarkably improved anti-powdering properties. By this new approach, high tensile strength galvannealed steel sheets with excellent coating properties have been developed.

1. はじめに

合金化熔融亜鉛めっき鋼板は高防錆性を有し、かつ成形性や溶接性、塗装性などの性能に優れるため、自動車用鋼板として多用されている^{1,2)}。また、環境問題への関心の高

まりから、車体の軽量化による燃費向上および CO₂ 排出削減を目的として高強度鋼板の使用が増加している^{1,2)}。そのため、高強度鋼板を合金化熔融亜鉛めっき処理することで、高強度化と高防錆化の両立が期待できる。高強度鋼板に添加される強化元素は、プレス加工性への影響を最小限に止めるため、一般的には Si, Mn, P などを利用している¹⁾。これら元素の添加量は、たとえば、Si は 0.1 mass%, Mn は 1.0 mass%, P は 0.03 mass% 以上の添加が機械的特性の向

上に寄与すると考えられている。しかしながら、これらの元素は、再結晶化を目的とする焼鈍工程において鋼板表面に選択酸化物を形成して溶融亜鉛とのぬれ性を劣化させるため、めっきの原因となったり、溶融亜鉛めっき直後に連続的に実施される地鉄との合金化処理工程において、合金化反応を遅延させることが知られている^{3,4)}。

合金化反応は合金化処理工程での温度を上げることで反応が促進するため⁵⁾、生産性を考慮して定められた所定の時間内で合金化を終了させるためには、合金化温度を上げる必要がある。しかしながら、一般的に高温域での合金化は、めっき密着性が劣化してパウダー状に脱離するパウダリング現象を引き起こすことが知られている⁵⁾。合金化温度を変えずに合金化反応を促進するためには、冷間圧延鋼板表面の酸化還元や酸洗処理⁶⁾、焼鈍前の電気めっき⁷⁾、ひずみ付与による残留応力⁸⁾、薬剤塗布⁹⁾などによる原板の前処理工程における表面改質が効果的であることが報告されている。

本報告では高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の開発のため、鉄鋼製造プロセスをより上工程に遡り、0.31 mass%Si-1.02 mass%Mn-0.069 mass%P 添加高強度鋼の熱間圧延原板の表層改質効果が、溶融亜鉛ぬれ性の改善および、溶融亜鉛めっき後の合金化挙動、合金化処理後の耐パウダリング性の改善に及ぼす影響について検討した^{10,11)}。

2. 実験方法

Table 1 に示す成分の熱間圧延鋼板を 720°C、14.4 ks 均熱処理した後、黒皮スケールを酸洗除去し、冷間圧延、脱脂・酸洗処理した冷間圧延鋼板を供試材とした。この供試材を、4vol%H₂-96vol%N₂ 雰囲気調整した実験室熱処理炉中で 850°C、20 s 均熱の再結晶焼鈍工程を実施し、引き続き溶融亜鉛めっき処理した。さらに通電加熱炉を用いて合金化熱処理を実施した。合金化挙動調査の比較材として、極低炭素系軟質冷延鋼板を使用した。内部酸化層や焼鈍板の表面濃化状態は GDS で鋼板を深さ方向にスパッタして分析した。内部酸化層の形態は、樹脂に埋め込み断面を研磨した試料を光学顕微鏡、SEM で観察し、組成は EPMA で断面表層部を分析した。また内部酸化物の抽出レプリカを作製し、EDX で組成分析も実施した。

3. 実験結果と考察

3.1 特殊熱処理が熱間圧延鋼板の表面性状に及ぼす影響

熱処理後の熱間圧延鋼板表面から GDS で深さ方向の分析を行った結果を Fig. 1 に示す。熱間圧延鋼板を熱処理した場合には、黒皮スケール直下のスケール/地鉄界面の深さ 9 μm までの領域に、Si, Mn, P, B, Al の濃化ピークが認められた。析出物の組成と分布を調査するため、熱処理後の熱間圧延鋼板断面部を SEM 観察し、抽出レプリカの TEM での EDX, EELS 組成分析を実施した。結果を Photo 1 に示す。結晶粒界では、粗大な Fe-Si-Mn 系酸化物、粒内では微細な Si-Mn 系酸化物の分布を確認した。また化学溶解抽出した酸化物の IR 分析結果からは、SiO₃²⁻ に帰属できる吸収スペクトルを観測した。

酸化物が析出している熱間圧延鋼板断面表層領域について EPMA 面分析した結果を Fig. 2 に示す。易酸化性元素である Si, Mn, Al, P が、表層の深さ約 9 μm までの領域における結晶粒界に、O とともに濃化していた。また、Si, Mn などが濃化している粒界近傍の粒内部 (a) では、Si は 0.09 mass%, Mn は 0.39 mass% まで濃度が低下していた。以上の分析結果に基づき、Si, Mn 添加熱間圧延鋼板の熱処理による内部酸化機構を考察する。

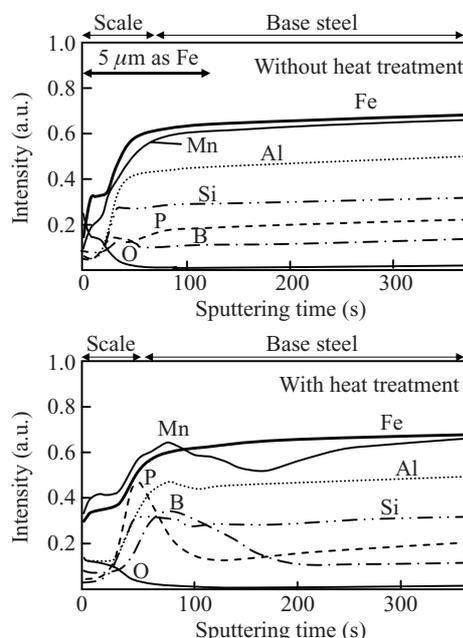


Fig.1 GDS depth profiles of the steels

Table 1 Chemical composition of steels used in this study

| | (mass%) | | | | | | | | | | | |
|-------------|---------|------|------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|------|
| Steel | C | Si | Mn | P | S | Al | Ti | Nb | O | N | B | Mo |
| SiMnP Steel | 0.004 9 | 0.31 | 1.02 | 0.069 | 0.002 4 | 0.044 | 0.049 | 0.001 | 0.002 6 | 0.001 6 | 0.001 1 | 0.21 |

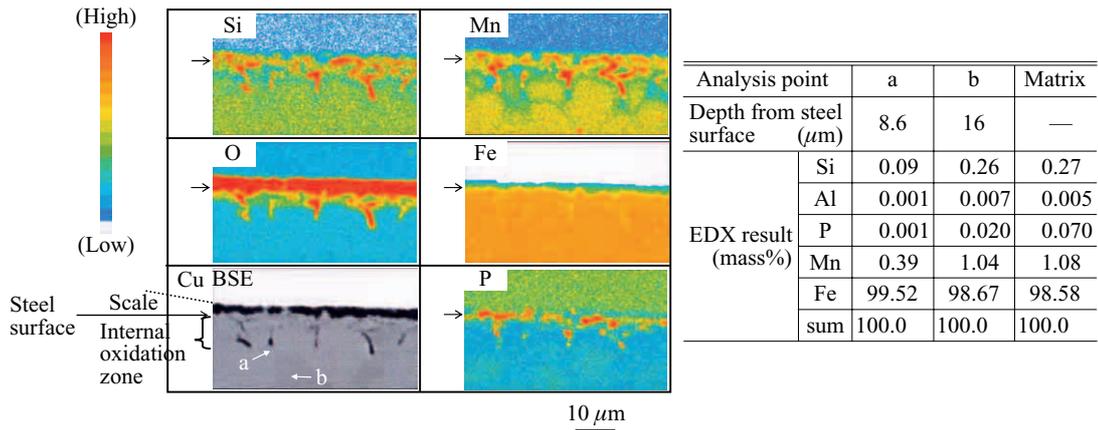


Fig. 2 Cross-sectional EPMA mapping images and the EDX analytical result of the hot-rolled steel with heat treatment

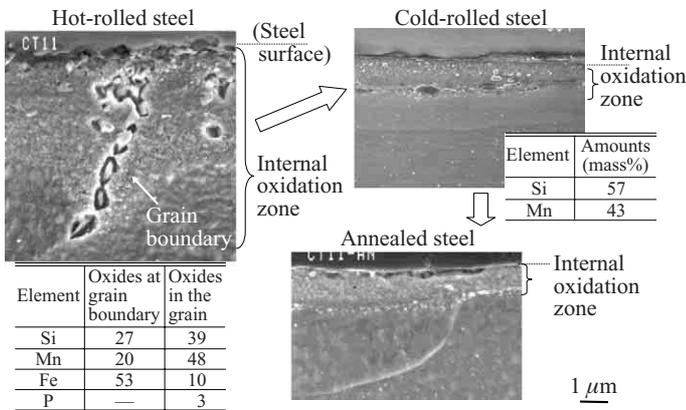


Photo 1 The change of the internal oxidation zone at the steel surface (Cross sectional SEM micrographs)

金属酸化物は、高温において生成自由エネルギーに基づき酸素を解離することが知られている¹²⁾。また易酸化性元素を含む合金を十分に低い酸素ポテンシャル下で熱処理すると、溶質元素のみが酸化され内部酸化層が生成するため¹²⁾、本実験における熱処理でも地鉄と接するスケール中のFeOから解離した酸素が地鉄中に溶解して拡散すると考えられる。Ellingham Diagramから720°CではFeOの解離酸素ポテンシャルは 10^{-17} Paであるため¹²⁾、黒皮スケールが直接接している鋼板表面の酸素ポテンシャルはFeOの解離酸素ポテンシャル以下になる。そのため、熱間圧延鋼板を熱処理すると、黒皮スケールから解離した酸素が鋼中に拡散することで、Photo 1, Fig. 2のような内部酸化層が生成したものと考えられる。

内部酸化による生成物は酸素ポテンシャルにより変化する。Fe-Si合金の例では、720°Cにおいて 10^{-20} Pa以下ではSiO₂の生成領域であるFeOとSiO₂の解離酸素ポテンシャルの間に相当し、 10^{-20} ~ 10^{-17} Paの範囲では、Feは単独で酸化しないが、SiO₂とFeOの複合酸化物であるFeSiO₃やFe₂SiO₄が生成する^{13,14)}。Fig. 2のEDX結果やIR測定結果などから総合的に考えると、MnSiO₃、FeSiO₃などが生成していると考えられる。以上の結果から、内部酸化物は、酸素ポテンシャルの高い粒界では一部MnSiO₃を含む

FeSiO₃が主成分であり、酸素ポテンシャルの低い粒内ではSiO₂、MnOなどであると考えられる。

3.2 熱間圧延鋼板の特殊熱処理が冷間圧延鋼板および再結晶焼鈍後の冷間圧延鋼板表面性状に及ぼす影響

黒皮スケールを酸洗除去後、冷間圧延した供試材の断面をSEM観察した。結果をPhoto 1に示す。熱間圧延鋼板で認められた粗大な粒界酸化物は、冷間圧延で圧延方向に押し潰されているものの内部酸化層は地鉄表面層部に残存し、鋼板表面とほぼ平行に層状に分布した。

焼鈍板表面のGDS深さ方向分析結果をFig. 3に示す。熱間圧延鋼板を熱処理しなかった焼鈍板表面にはSi、Mn、Bの表面濃化ピークが認められ、熱処理した焼鈍板表面ではSi、Mn、Bの表面濃化は抑制された。その結果、熱間

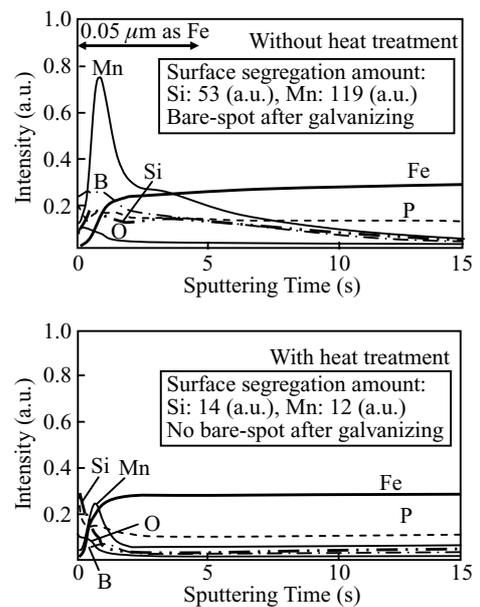


Fig. 3 GDS profiles of the annealed steel surface with the amounts of the surface segregation and results of galvanizing

圧延鋼板を熱処理しなかった場合はめっきが発生したが、熱処理した場合には溶融亜鉛ぬれ性が顕著に改善し、めっき発生が抑制された。

熱間圧延鋼板の熱処理が焼鈍後の表面濃化挙動に及ぼす影響を明確化するため、再結晶焼鈍工程における酸化層の形態変化を調査した。結果を Photo 1 に示す。再結晶焼鈍することで深さ約 1 μm の領域に微細な Si, Mn 系酸化物が認められ、熱間圧延鋼板で認められた粗大な析出物は認められなかった。熱間圧延鋼板における酸化物とは組成が異なり、Si, Mn 含有量が増加し、Fe 含有量が減少していた。上記分析結果を基に、内部酸化による表面濃化抑制メカニズムについて考察する。

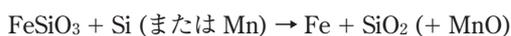
Fig. 2 に示したように、内部酸化層が生成している領域の近傍で固溶 Si, Mn 濃度が 1/3 程度に低下していた。これは Si, Mn などの易酸化性元素が内部酸化したため、Si, Mn 欠乏層が生成したためと考えられる¹²⁾。欠乏層が生成すると地鉄表層部における Si, Mn 活量が低下し、再結晶焼鈍時に Si, Mn の鋼板表面への拡散供給が抑制されると考えられる。Photo 1 および冷間圧延圧下率を考慮すると、冷間圧延鋼板における欠乏層の厚みは、1 ~ 2 μm 程度と見積もられる。

一方、内部酸化物は FeSiO₃ に代表される Fe-Si-Mn 系酸化物を主成分としておりと考えられる。3.1 節で述べたとおり、これらの Fe-Si-Mn 系酸化物は、酸素ポテンシャルが高い時に生成する高位の酸化物であり、解離酸素ポテンシャルは 10⁻²⁰ ~ 10⁻¹⁷ Pa の範囲であると考えられる¹²⁾。一方、再結晶焼鈍時に表面濃化する Si の酸化物である SiO₂ の解離酸素ポテンシャルは 10⁻²⁰ Pa である⁹⁾。そのため熱力学的には Fe-Si-Mn-O 系酸化物が Si を酸化させて、より安定な酸化物である SiO₂ を生成させる可能性がある。

Photo 1 に示したような熱間圧延鋼板での粗大な粒界酸化物が、冷間圧延鋼板では冷間圧延で圧延方向に押し潰されて層状に配置し、再結晶焼鈍を施すことでこの酸化層が分解し、同時に組成が Fe を含む Fe-Si-Mn 系酸化物から Fe を含まない Si, Mn 主体の酸化物へと変化した。

以上のような内部酸化層の組成、形態の変化から総合的に考えると、表面濃化が抑制された理由として以下の 2 つの機構が考えられる。

- (1) 内部酸化することで地鉄表層部における Si, Mn などの易酸化性元素の活量が低下し、表面濃化が抑制される。
- (2) 内部酸化層より更に内層から拡散してきた Si, Mn と、冷間圧延で層状に分布した粒界酸化物との間に、下式に示すような酸化還元反応が起こることで、内部酸化層中に Si, Mn が酸化物としてトラップされ、表面濃化が抑制される。



以上のように、黒皮スケール存在下で熱間圧延鋼板を熱処理することではじめて生成し、易酸化性元素に対して酸化剤として作用する、Fe を含む高位の酸化物の生成が、再結晶焼鈍時の Si, Mn 表面濃化抑制に対し極めて重要と考えられる。

3.3 熱間圧延鋼板の特殊熱処理が溶融亜鉛めっき後の合金化挙動に及ぼす影響

3.2 節で得られた溶融亜鉛めっき鋼板を、引き続き合金化処理し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を作製した。熱延鋼板の熱処理が溶融亜鉛めっき鋼板の合金化挙動に及ぼす影響を Fig. 4 に示す。熱延鋼板を熱処理しなかった場合は 485°C で 210 s まで均熱しても、めっき層中の鉄含有率が目標とした 10 mass% まで到達しなかったが、熱処理した場合は、40 s で 10 mass% に到達し、比較として用いた軟質鋼と同等まで高速化した。

この合金化初期段階の試料断面を走査型電子顕微鏡で観察した。結果を Photo 2(1) に示す。熱処理しない場合はめっき層中に粗大な Fe-Zn 合金結晶が認められたが、熱処理した場合はめっき層と地鉄の界面に微細な Fe-Zn 合金結晶がほぼ一様に形成されていた。合金化終了後の試料表面を観察した結果を Photo 2(2) に示す。合金化初期段階と同様、熱処理しない場合は、粗大な結晶が局部的に認められ、熱処理した場合は微細な Fe-Zn 合金結晶が一様に形成されていた。

以上の結果を基に、熱間圧延鋼板を熱処理することで、冷間圧延後の溶融亜鉛めっき鋼板の Fe-Zn 合金化反応が促進される機構について考察する。

Fig. 3 に示すように、熱処理しない場合はめっき前の焼鈍板表面には Si, Mn 表面濃化層が形成されていた。また、Photo 2 に示すように、合金化初期および合金化後において、熱処理しない場合は局所的に粗大な Fe-Zn 合金結晶が認められたが、熱処理した場合は微細な Fe-Zn 合金結晶が

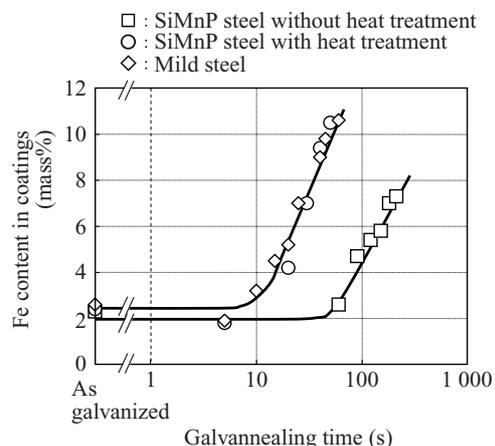


Fig. 4 Effect of galvannealing time at 485°C, on the Fe content in coatings of SiMnP steel and mild steel

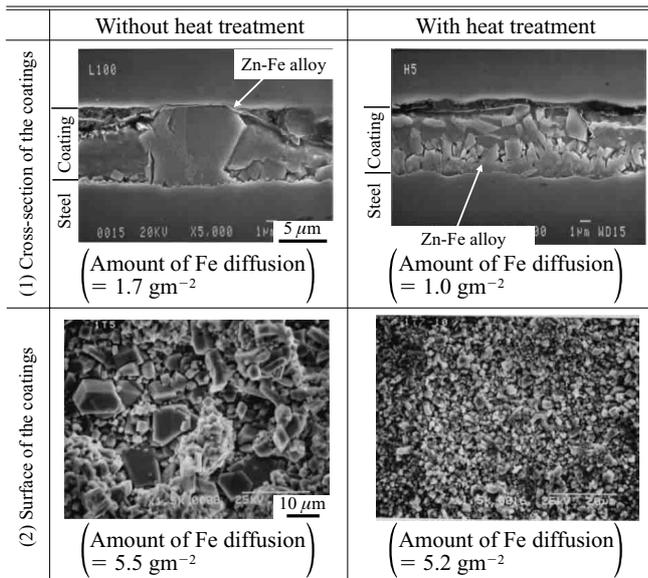


Photo 2 SEM images of Zn-Fe coatings; (1) cross section at the initial galvannealing stage, (2) surface appearances after galvannealing

ほぼ一様に形成されていた。これは、熱処理した場合は Fe-Zn 合金化反応の核発生が均一であったが、熱処理しなかった場合は Fe-Zn 合金化反応の核発生が不均一であるため、一部の結晶が粗大化したことを示唆する。

以上のことから、Fe-Zn 合金化反応が促進する一因として、以下の理由が考えられる。熱処理しない場合は、再結晶焼鈍時に形成された Si, Mn などの表面濃化物が Zn めっき層中への Fe の溶出を抑制するバリアとなって、Fe-Zn 合金化反応の核発生が不均一化したため、Si, Mn などの表面濃化物が生成していない箇所でのみ Fe-Zn 合金化反応が進行し、Si, Mn などの表面濃化物が生成している箇所での合金化が抑制されたために、全体として合金化反応が遅延したと考えられる。一方、熱処理した場合は再結晶焼鈍時の Si, Mn 表面濃化物の生成が抑制されて Fe-Zn 合金化反応が阻害されないため、Fe-Zn 合金化反応が高速化したと考えられる。

次に、合金化挙動に及ぼす他の要因として、熱処理による地鉄表層部の化学組成について考察する。Fig. 1, 2, Photo 1 に示すように、熱間圧延鋼板を熱処理することで、黒皮スケール直下の地鉄表層部で、Si, Mn, P などの易酸化性元素が酸化物として鋼中に析出し同時に固溶 Si, Mn, P 量が低下した。これは、酸化物析出領域では易酸化性元素である Si, Mn, P が酸化反応に消費されたため、地鉄表層部における固溶 Si, Mn, P の欠乏層が形成されたためと考えられる¹²⁾。

欠乏層が形成された結果、3.1 節に示したように、熱間圧延鋼板で表層から 8.6 μm 深さの位置において、鋼中固溶 Si, Mn, P 量は、地鉄と比較しそれぞれ、1/3, 2/5, 1/10 以下まで低下していた。この位置は冷間圧延鋼板で換算すると 1.7 μm 深さに相当する。これよりさらに表層に近い領

域では、酸化物が同時に析出しているため本実験手法では地鉄中の固溶 Si, Mn, P 量の測定が困難であるが、より表層に近い領域はさらに酸化物が多量に析出しているため、鋼中の固溶 Si, Mn, P 量はこの値よりさらに低下していると考えられる。ここで、仮に合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層付着量を 50 gm⁻²、めっき層中铁含有率を 10 mass% とすると、合金化反応に寄与する表層 Fe 量は、0.64 μm と見積もられる。そのため、合金化に寄与する領域の冷間圧延鋼板表層部の化学組成は Si ≤ 0.1 mass%, Mn ≤ 0.4 mass%, P ≤ 0.007 mass% となり、熱間圧延鋼板の熱処理によって、合金化に寄与する冷間圧延鋼板の最表層に限り、極めて地鉄の純度が高く、軟質鋼の組成に近くなっていると考えられる。なお、鋼中に P が添加されると、Fe-Zn 合金化反応が遅延することが知られている¹⁵⁾。このことから、熱間圧延鋼板を熱処理することで地鉄表層部のみの P の固溶量が大幅に低減して P の欠乏層が形成したため、合金化反応の遅延を阻止できることが分かった。その結果、軟質鋼並みの合金化速度が得られたと考えられる。

以上のことから総合的に考えると、Si, Mn, P 添加熱間圧延鋼板の熱処理により冷間圧延後の溶融亜鉛めっき鋼板の Fe-Zn 合金化挙動が促進した原因として以下の 2 つの要因が考えられる。

- (1) 易酸化性元素である Si, Mn 表面濃化の抑制による Fe-Zn 合金化促進
- (2) Fe-Zn 合金化反応に寄与する地鉄表層部の純化による固溶 P 量の低減

3.4 熱間圧延鋼板の特殊熱処理が溶融亜鉛めっき冷間圧延鋼板の耐パウダリング性に及ぼす影響

熱間圧延鋼板の熱処理の有無が合金化溶融亜鉛めっき鋼板の耐パウダリング性に及ぼす影響を調査するため、めっき層中 Fe 含有率が同等の試料作製を試みた。しかしながら、Fig. 4 に示すように、熱間圧延鋼板を熱処理しない場合の合金化反応が極めて遅延し、目標としためっき層中 Fe 含有率が 10 mass% 前後の試料作製が困難であった。そのため、ほぼ 20 s の合金化時間でめっき層中 Fe 含有率が 10 mass% になるように、熱間圧延鋼板を熱処理しなかった場合は 570°C、熱処理した場合は 500°C に合金化温度を調整して、合金化処理した場合の耐パウダリング性を調査した。その結果を Fig. 5 に示す。熱処理しなかった場合と比較し、熱処理した場合の耐パウダリング性は顕著に改善した。この原因について、合金めっき層の Fe-Zn 合金相構造の観点から考察する。

溶融亜鉛めっき鋼板の合金化処理によって形成されるめっき層中の Fe-Zn 合金相として、ζ 相 (FeZn₁₃)、δ 相 (FeZn₇)、Γ 相 (Fe₃Zn₁₀) および Γ1 相 (Fe₅Zn₂₁) などが知られている¹⁾。特に、Γ および Γ1 相は硬質で脆いため、多

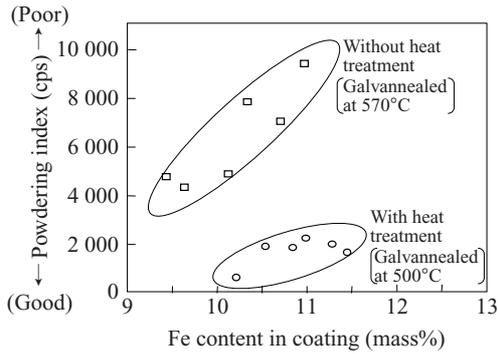


Fig. 5 Anti-powdering properties of galvannealed SiMnP steel

量に存在すると、加工時における耐パウダリング性が劣化することが知られている¹⁾。また、Fe-Zn 二元系合金相図から、 Γ および Γ_1 相は Fe 含有率が高くかつ高温域で安定であることが知られている^{1,5)}。

Γ および Γ_1 相を X 線回折的に分離することは難しいため、本実験では Γ および Γ_1 相の両方が寄与する X 線ピーク強度 ($d = 0.259 \text{ nm} : I \{ \Gamma(310) + \Gamma_1(620) \}$) に着目し、パウダリング指数を整理した。その結果、熱間圧延鋼板の熱処理条件や合金化温度に依らず、Fig. 6 に示すように、 $I \{ \Gamma(310) + \Gamma_1(620) \}$ の強度の増加にともないパウダリン

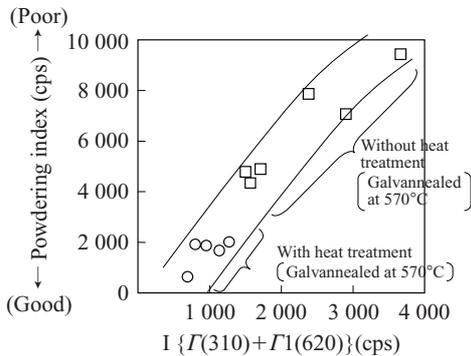


Fig. 6 Relationship between Γ and Γ_1 phase intensity and powdering index of the SiMnP steels

グ指数が増加し、パウダリング指数が $I \{ \Gamma(310) + \Gamma_1(620) \}$ 強度で整理できることが分かった。また、熱間圧延鋼板を熱処理し、かつ 500°C で合金化処理した合金化溶融亜鉛めっき鋼板はめっき層における $I \{ \Gamma(310) + \Gamma_1(620) \}$ 強度が低く、耐パウダリング性が良好だった。以上のことから、熱処理した合金化溶融亜鉛めっき鋼板は合金化における反応速度が速く低温で合金化処理できたため、 Γ および Γ_1 相形成抑制に有利であり、耐パウダリング性が改善したと考えられる。一方、熱処理しなかった合金化溶融亜鉛めっき鋼板は合金化反応が遅く高温で合金化処理したため、 Γ および Γ_1 相の形成が促進し、耐パウダリング性が劣化したと考えられる。

熱間圧延鋼板の熱処理による表面濃化抑制、溶融亜鉛めっきぬれ性改善、および、Fe-Zn 合金化挙動促進のメカニズムを Fig. 7 に模式的に示す。

4. おわりに

極低炭素系 $0.31\text{mass}\% \text{Si}-1.02 \text{mass}\% \text{Mn}-0.069 \text{mass}\% \text{P}$ 添加熱間圧延鋼板の特殊熱処理が再結晶焼鈍時の表面濃化、溶融亜鉛ぬれ性並びに合金化挙動に及ぼす影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 熱間圧延鋼板を熱処理すると、黒皮スケール中から供給された酸素によって地鉄最表層部が内部酸化した。内部酸化物は黒皮酸洗、冷間圧延後にも鋼板最表層部に残存した。
- (2) 熱間圧延鋼板を熱処理することで、冷間圧延鋼板の再結晶焼鈍後の Si, Mn 表面濃化量が顕著に抑制され、溶融亜鉛ぬれ性が改善できた。同時に溶融亜鉛めっき冷間圧延鋼板の合金化速度が軟鋼並みに向上した。その結果合金化温度が低減し、耐パウダリング性が改善した。

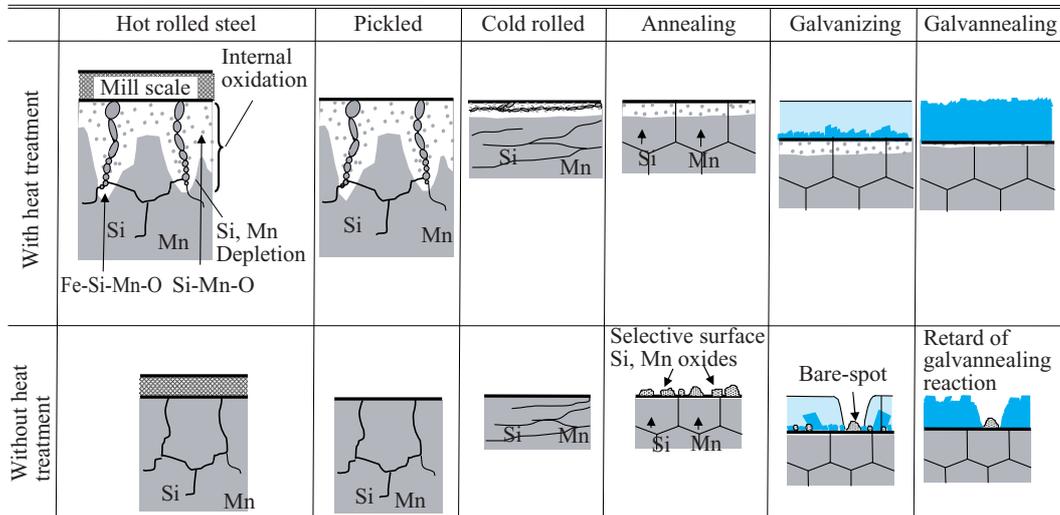


Fig. 7 Effect of the internal oxidation of SiMnP steel on galvanizing and galvannealing behavior (Schematic view)

- (3) 表面濃化が抑制されるのは、内部酸化によって生成した Si, Mn 欠乏層による表層 Si, Mn 活量低下および, Fe を含む内部酸化物による拡散 Si, Mn トラップ効果によって説明可能である。
- (4) 溶融亜鉛めっき鋼板の合金化挙動が促進するのは, Zn-Fe 合金化反応のバリアーとなる Si, Mn 表面濃化が抑制されたことと, 地鉄表層部で, 易酸化性元素が内部酸化して合金化遅延元素である固溶 P の欠乏層が形成されたためと考えられる。
- (5) 耐パウダリング性が改善したのは, 合金化温度の低減により, Γ および Γ_1 相の形成が抑制されたためと考えられる。
- (6) 以上のように, 熱間圧延鋼板に特殊熱処理を施し, 鋼板表層部を予め内部酸化させて表面改質することで, 鋼板中への Si, Mn, P の添加可能量が増加し, 機械的特性設計上の成分制約が大幅に緩和された。この技術を活用することで, めっき品質に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発できた。

参考文献

- 1) たとえば, 大和康二. 溶融めっき鋼板の製造技術の進歩. 西山記念技術講座. 1991.
- 2) たとえば, 柴田哲典, 大橋浩. 自動車技術会. vol. 55, 2001, p. 4.
- 3) Olefjord, I.; Leijon, W.; Jelvestam, U. Applications of Surface Science. vol. 6, 1980, p. 241.

- 4) Sakurai, M.; Morita, M.; Inagaki, J.; Yamashita, M. CAMP-ISIJ. vol. 8, 1996, p. 513.
- 5) Sakurai, M.; Zhang, L. W.; Tajiri, Y.; Kondo, T. Tetsu-to-Hagané. vol. 77, 1991, p. 979.
- 6) Fujibayashi, N.; Tobiyama, Y.; Kyono, K. CAMP-ISIJ. vol. 10, 1997, p. 609.
- 7) Ooi, T.; Takase, A.; Ohmura, M.; Shimada, S. CAMP-ISIJ. vol. 7, 1994, p. 603.
- 8) Hori, M.; Nakamori, T. CAMP-ISIJ. vol. 9, 1996, p. 512.
- 9) Taira, S.; Sugimoto, Y.; Inagaki, J.; Yamashita, M.; Kato, K. Hashimoto, S. CAMP-ISIJ. vol. 15, 2002, p. 498.
- 10) Suzuki, Y.; Kyono, K. Hyomen-gijutu. vol. 55, 2004, p. 48.
- 11) Suzuki, Y.; Sugimoto, Y.; Fujita, S. Hyomen-gijutu. vol. 58, 2007, p. 183.
- 12) 金属の高温酸化入門. 丸善. 1988.
- 13) Morito, N.; Ichida, T. Corro. Sci. vol. 17, 1977, p. 961.
- 14) Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F. Phase Diagram for Ceramists. The American Ceramic Soc. Inc. 1969, p. 39, Fig. 2165.
- 15) Nishimoto, A.; Inagaki, J.; Nakaoka, K. Tetsu-to-Hagané. vol. 68, 1982, p. 1404.



鈴木 善継



杉本 芳春



藤田 栄