

蒸着亜鉛めっき鋼板のめっき密着性におよぼす 低水素濃度雰囲気連続焼鈍条件の影響

細見和昭*・斎藤 実*²・橘高敏晴*・広瀬祐輔*²

Effect of Atmosphere in Continuous Annealing on Adhesion of Vapor Zinc Coated Steel Steels

Kazuaki HOSOMI, Minoru SAITO, Toshiharu KITAKA and Yusuke HIROSE

Synopsis:

As an alternative to the Non Oxidizing Furnace (NOF) method, the subject of a continuous heating process for annealing and surface activation of steel sheets prior to vapor zinc coating was taken up.

Studies on a laboratory-scale were made up to find out whether production of vapor zinc coated steel sheets with excellent adhesion was possible in a N₂ atmospheric gas with limited amount of H₂ content using the conventional continuous annealing furnace. As the result, it was found that production of vapor zinc coated steel sheets with superior performance was possible even by the continuous annealing conditions of [700°C × 45 s annealing → 400°C × 240 s overaging] at base steel temperature just before vapor zinc coating of 150°C and above, if O₂ concentration was less than 2.5×10^{-3} vol% in the 2 vol% H₂-H₂ gas with dew point of -20°C.

Key words: vapor zinc coated steel sheet; adhesion; continuous annealing; dew point; oxygen concentration.

1. 緒 言

一般に用いられている連続式亜鉛めっき法には熔融亜鉛めっき法と電気亜鉛めっき法がある。しかし、熔融亜鉛めっき法ではめっき付着量が約 30 g/m² 以下の薄めっきが困難である。また、電気亜鉛めっき法ではめっき付着量の増大にともなう、製造コストが著しく上昇するという問題点があった。

これらの従来の連続式亜鉛めっき法の問題点を解決するために、連続式蒸着亜鉛めっき法を開発した^{1)~4)}。本亜鉛めっき法によれば電気亜鉛めっき鋼板と同等の品質を有する蒸着亜鉛めっき鋼板が得られ、薄めっきから厚めっきまでの高速めっきが可能であり、また、差厚めっき、片面めっきも可能である。

この蒸着亜鉛めっき鋼板を製造する設備としては無酸化炉 (Non Oxidizing Furnace, NOF) タイプの熔融亜鉛めっきラインの後部に蒸着亜鉛めっき設備を接続した熔融亜鉛めっきと蒸着亜鉛めっきの兼用方式を採用⁴⁾して

いる。本法によれば、鋼板はガス還元・焼鈍炉で焼鈍されるとともに表面が清浄、活性化されるためめっき密着性は良好である^{1)~4)}。

しかし、NOF 方式の In-line 焼鈍では急速加熱、短時間焼鈍および急速冷却という制約をうけるため、めっき母材の機械的性質の向上の面で不利である⁵⁾⁶⁾。また、ガス還元・焼鈍炉の熱容量によりラインスピードが制約されるため、生産性の向上が望めないという問題点がある。

冷延鋼板の焼鈍に用いられている低 H₂ 濃度の連続焼鈍炉 (本報では焼鈍炉と過時効処理炉を合わせて連続焼鈍炉と称す) と蒸着亜鉛めっき設備を接続することができれば、上記問題点が解決でき、蒸着亜鉛めっき鋼板の機械的性質と生産性をさらに向上させることができる。

しかし、一般的に連続焼鈍炉では炉内雰囲気中の H₂ 濃度は約 10 vol% 以下⁷⁾⁸⁾ とガス還元・焼鈍炉よりも低くして操業されている。また、連続焼鈍炉では炉の入側と出側はシールロールでシールされているものの炉内へ

平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 9 月 GALVATECH '89 にて一部発表

平成 2 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

*² 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

の大気の侵入を完全に防止することはできず、気密不完全な場所からも大気が侵入するおそれがある⁷⁾。このため、蒸着亜鉛めっきのための活性化前処理法として連続焼鈍方式を用いた場合、現行のガス還元・焼鈍方式よりも蒸着亜鉛めっき鋼板のめっき密着性におよぼす雰囲気ガスの露点および O_2 濃度の影響が大きいことが懸念される。

そこで、本研究では蒸着亜鉛めっきのための活性化前処理法として低 H_2 濃度の連続焼鈍方式を取り上げ、連続焼鈍炉の低 H_2 濃度雰囲気でもめっき密着性に優れた蒸着亜鉛めっき鋼板の製造が可能であるか検討を行った。本報では実験室規模で蒸着亜鉛めっき鋼板のめっき密着性におよぼす低 H_2 濃度の連続焼鈍炉における焼鈍および過時効処理時の雰囲気ガスの露点および O_2 濃度の影響を個々に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

めっき母材は板厚 0.8 mm、板幅 80 mm および長さ 80 mm の低炭素 Al キルド鋼冷間圧延材をアセトンで 5 min 超音波洗浄し、表面の油分等を除去して用いた。化学組成を Table 1 に示す。

2.2 連続焼鈍および蒸着亜鉛めっき

連続焼鈍（本報では焼鈍、過時効処理をあわせて連続焼鈍と称す）と蒸着亜鉛めっきは Fig. 1 に示すガス還元炉を付設した実験室規模の真空蒸着装置で行った。

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

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N	O
0.012	0.005	0.180	0.011	0.010	0.019	0.001	0.001

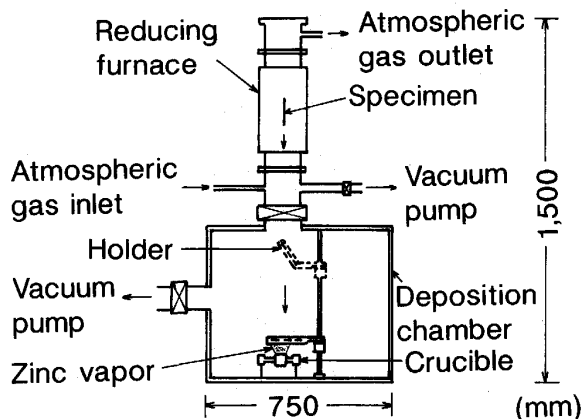


Fig. 1. Schematic drawing of laboratory-scale vapor deposition equipment.

連続焼鈍は Table 2 に示す雰囲気ガスをガス還元炉内に導入し、Fig. 2 に示す加熱条件で行った。 H_2 - N_2 雰囲気ガスの露点は加湿器により Table 2 に示す範囲に調整した。また、 O_2 濃度は H_2 - N_2 雰囲気ガスに添加する O_2 ガスの量を変化させて Table 2 に示す範囲に調整した。なお、本研究で用いた O_2 ガス添加前の H_2 - N_2 雰囲気ガスは約 0.5×10^{-3} vol% 以下の微量の O_2 ガスを含むが、本報では O_2 ガスを添加しない場合を O_2 濃度 0 vol% として表す。

また、焼鈍から過時効処理までは急冷⁷⁾⁸⁾ するのが一般的であるが、本研究で用いた真空蒸着装置のガス還元炉では設備上急冷できないため Fig. 2 に示すように、焼鈍から過時効処理までの間は冷却速度 3°C/s の炉冷とした。焼鈍から過時効処理までの間の冷却速度が遅いことは、雰囲気ガス中の H_2O および O_2 と鋼板が反応する時間が長くなり、めっき密着性の面でよりきびしい条件となる。

連続焼鈍後、Table 3 に示す条件で蒸着亜鉛めっきした。ガス還元法 ($700^\circ\text{C} \times 30 \text{ s}$, 50vol% H_2 - N_2) を用いて鋼板表面を清浄・活性化した場合、蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度 150°C 以上で良好なめっき密着性が得られる³⁾ ことがわかっている。そこで、本研究では蒸着亜鉛

Table 2. Atmospheric gas for continuous annealing.

Composition	Dew point	Flow rate
H_2 : 2 vol% N_2 : Bal. O_2 : $0 \sim 20.0 \times 10^{-3}$ vol%	$-60^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$	1 l/min

Table 3. Operating conditions for vapor zinc coating.

Base steel temperature	100~250°C (50°C step)
Pressure	13 Pa
Residual gas	N_2
Deposition rate	0.2 $\mu\text{m/s}$
Coating weight	50 g/m ²

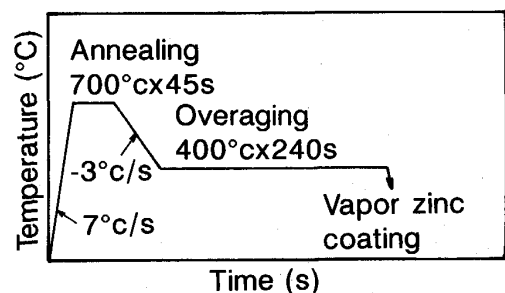


Fig. 2. Simulated heating condition of conventional continuous annealing.

めっき時の鋼板温度を 100~250°C の範囲で変化させてめっき密着性におよぼす蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度の影響も検討した。なお、本研究で用いた真空蒸着装置では、鋼板温度 250°C 以上で蒸着亜鉛めっきすると供試材表面にめっきされた Zn が再び蒸発するいわゆる再蒸発現象が起こり蒸着亜鉛めっきできない。このため、蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度の上限を 250°C とした。

本装置による焼鈍、過時効処理工程および蒸着亜鉛めっき工程を次に示す。

1) 供試材をガス還元炉内にセットし、ガス還元炉内と蒸着室内を 13 Pa まで真空排気する。

2) 真空排気終了後、Table 2 に示した雰囲気ガスをガス還元炉内に導入し、Fig. 2 に示した加熱条件で焼鈍、過時効処理する。

3) 焼鈍、過時効処理終了後、ガス還元炉内を真空排気し、ガス還元炉内の圧力が 13 Pa になった時点(供試材温度約 350°C)で供試材を蒸着室に移動する。

4) 蒸着室内を真空ポンプ(ロータリーポンプ)で真空排気しながら N₂ ガスを導入し、蒸着室内の圧力を 13 Pa に保持しながら供試材温度が Table 3 に示すように 100°C~250°C になった時点で蒸着亜鉛めっきし、蒸着亜鉛めっき終了後供試材を蒸着室から取り出す。

2.3 めっき密着性の調査

めっき密着性は蒸着亜鉛めっきした供試材を 180° 密着曲げし、密着曲げた外側部のセロテープ剥離試験で調査した。一つの連続焼鈍条件について供試材を 3 個作製し、3 個ともセロテープにめっき層の転写がない場合をめっき密着性良好と判定した。

2.4 表面分析および表面観察

連続焼鈍したままの供試材表面の酸化物の厚みをオージェ電子分析装置(AES)で調査した。供試材表面からスパッタリングしながら Fe と O の元素分析を行い、O のピークがほぼ横ばいになるのに要した時間を酸化物の厚みに換算した。薄膜 X 線回折法で連続焼鈍したままの供試材表面の酸化物の同定を行った。これらの表面分

析条件を Table 4 に示す。

また、連続焼鈍したままの供試材表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 めっき密着性におよぼす雰囲気ガス露点の影響

2 vol%H₂-N₂ 雰囲気ガスの O₂ 濃度を 0 vol% とし、露点を -60°C から 20°C まで 5°C ステップで変化させて連続焼鈍し、蒸着亜鉛めっきしてめっき密着性におよぼす雰囲気ガス露点の影響を調査した。

ガス還元法(700°C×30 s, 50 vol%H₂-N₂)を用いて鋼板表面を清浄・活性化した場合、蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度 150~250°C で良好なめっき密着性が得られる³⁾ことがわかっている。本研究においても Fig. 3 に示すように、露点 5°C 以下では蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度 150°C 以上でめっき密着性は良好になった。し

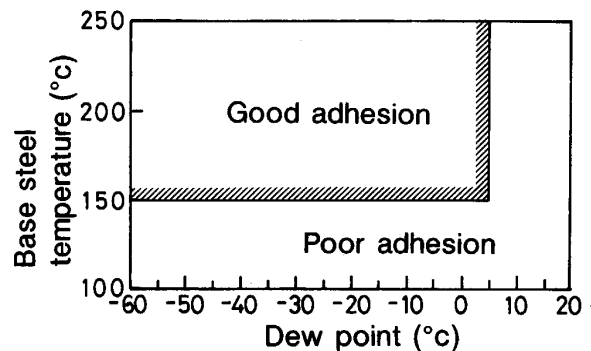


Fig. 3. Effect of dew point in 2vol%H₂-N₂ atmospheric gas on adhesion of vapor zinc coating (O₂: 0 vol%).

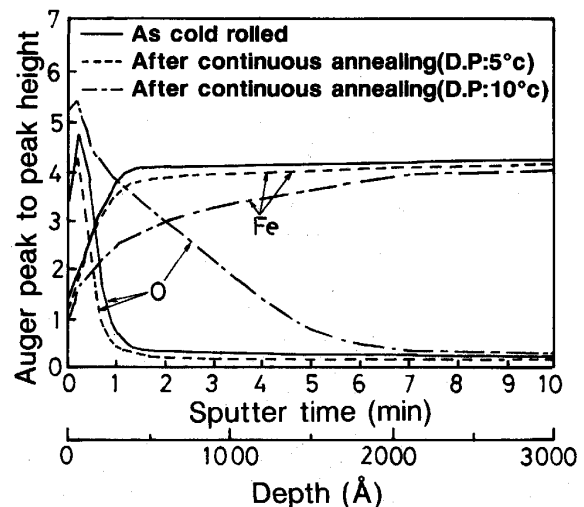


Fig. 4. AES depth profiles of O and Fe before and after continuous annealing (H₂: 2 vol%, O₂: 0 vol%).

Table 4. Conditions of surface analysis.

Equipment	Analysis conditions	
XRD	Tube	Cu
	Filament voltage	40 kV
AES	Filament current	100 mA
	Incidence angle	2°
AES	Electron beam voltage	5 kV
	Sputtering ion	Ar ⁺
	Ion beam voltage	4 kV
	Pressure	1×10 ⁻⁶ Pa
	Sputtering rate	300 Å/min
	Sputtering area	4 mm ²
	Elements	Fe, O, Si, Mn, Al

かし、10°C 以上では鋼板温度 250°C でもめっき密着性は不良であった。

Fig. 4 に冷間圧延まおよび雰囲気ガス露点 5°C と 10°C で連続焼鈍したままの供試材表面の AES 分析結果を示す。露点 5°C で連続焼鈍したままの供試材は冷間圧延まの供試材と同様に表面から約 300 Å の深さまで O が検出されたのみである。しかし、10°C では約 2000 Å の深さまで O が検出され、供試材表面に酸化物が厚く生成していることがわかった。なお、露点 5°C および 10°C のいずれの場合も供試材表面に Al, Si, Mn 等の易酸化性元素の濃化は認められなかった。

Fig. 5 に雰囲気ガス露点 10°C で供試材表面に生成した酸化物を薄膜 X 線回折法で同定した結果を示す。Fig. 5 に示すように、露点 10°C では Fe_3O_4 の X 線回折ピークが明らかに検出された。

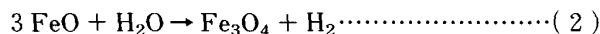
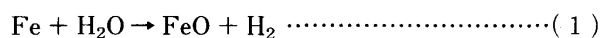
以上の結果から、連続焼鈍時の雰囲気ガスの O_2 濃度が 0 vol% の場合、露点が 10°C 以上になると鋼板表面に Fe 酸化物が厚く生成するためにめっき密着性が不良になったといえる。

雰囲気ガス露点 10°C 以上では焼鈍、過時効処理のいずれで鋼板表面が酸化されるかを調査した。Fig. 6 は雰囲気ガス露点 10°C で 700°C × 45 s の焼鈍のみを行った供試材と 400°C × 240 s の過時効処理のみを行った供試材の AES 分析結果である。なお、焼鈍後および過時効処理後、供試材はそのままの雰囲気中で室温まで冷却した。

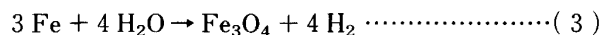
Fig. 6 に示すように、焼鈍のみを行った供試材は Fig. 4 の露点 10°C で連続焼鈍した供試材と同様に、表面から約 2000 Å までの O が検出された。しかし、過時効処理のみを行った供試材では Fig. 4 の冷間圧延まの供試材および露点 5°C で連続焼鈍したままの供試材と同様に表面から約 500 Å まで O が検出されたのみ

であった。この結果から、露点 10°C 以上では焼鈍時に鋼板表面が酸化されてめっき密着性が不良になったと推定する。

雰囲気ガス露点 10°C での H_2O による Fe の酸化反応を熱力学的に検討した。雰囲気ガスの H_2 濃度が 2 vol% (H_2 分圧 $P_{\text{H}_2} = 2.03 \times 10^3 \text{ Pa}$) で露点が 10°C (H_2O 分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \times 10^3 \text{ Pa}$) では $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ は 1.65 である。鋼板温度 700°C では平衡論的に (1) 式の反応は起こるが、(2) 式の反応は起こらない。700°C で (1) 式の反応が平衡するときの $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ は 1.79⁹⁾ で (2) 式の反応が平衡するときの $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ は 0.65⁹⁾ である。



400°C では FeO は生成せず、(1) 式の反応は起こらない。したがって、400°C での反応は次の (3) 式が考えられる。しかしながら (3) 式の反応が平衡するときの $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ は 1.23⁹⁾ である。このため、 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.65$ では (3) 式の反応は起こらず、Fe は酸化されない。



以上のように、Fig. 6 の AES 分析結果は熱力学的検討結果とよく一致している。なお、Fig. 5 に示した薄膜 X 線回折結果では露点 10°C で生成した Fe 酸化物は Fe_3O_4 であったが、前述のように本実験条件では Fe_3O_4 は生成しない。これは、焼鈍後の冷却速度が 3°C/s と遅いため、焼鈍時に生成した FeO が冷却時の 575°C で Fe_3O_4 に変態したためであると推定する。

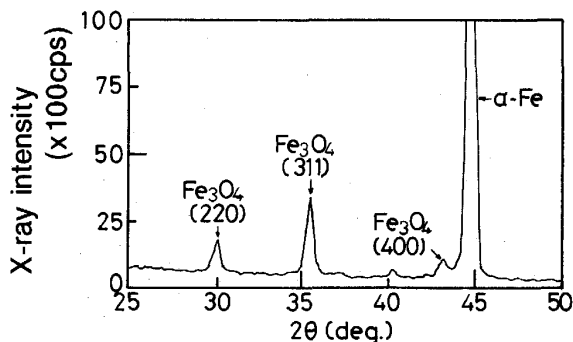


Fig. 5. X-ray diffraction profile of specimen after continuous annealing at dew pint of 10°C (H_2 : 2 vol%, O_2 : 0 vol%).

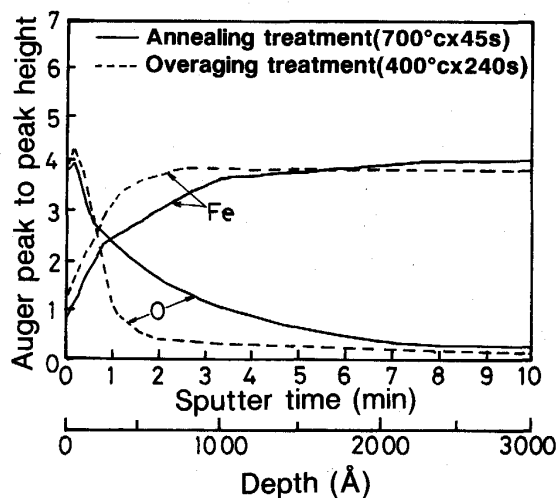


Fig. 6. AES depth profile of O and Fe in oxide formed by annealing treatment and overaging treatment at dew pint of 10°C (H_2 : 2 vol%, O_2 : 0 vol%).

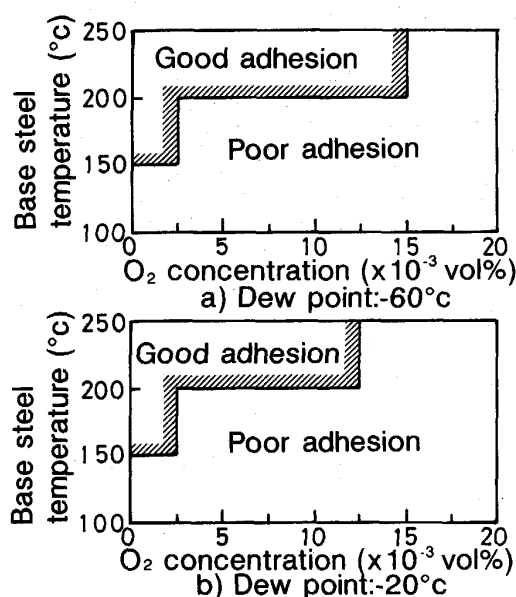


Fig. 7. Effect of O₂ concentration in 2 vol%H₂-N₂ atmospheric gas on adhesion of vapor zinc coating.

3.2 めっき密着性におよぼす雰囲気ガス中の O₂ 濃度の影響

2 vol% H₂-N₂ 雰囲気ガスに O₂ を 0 vol% から 20.0×10^{-3} vol% まで、 2.50×10^{-3} vol% ステップで添加し、めっき密着性におよぼす連続焼鈍時の雰囲気ガス中の O₂ 濃度の影響を調査した。その結果を Fig. 7 に示す。なお、前述のように連続焼鈍時の雰囲気ガスの露点が 5°C から -60°C の範囲では鋼板は酸化されなかった。しかし、Fig. 7 ではめっき密着性におよぼす連続焼鈍時の雰囲気ガス露点の影響を小さくするために露点は -60°C と -20°C の 2 水準とした。

Fig. 7 a) に示すように、雰囲気ガス露点 -60°C の場合、O₂ 濃度が $0 \sim 2.5 \times 10^{-3}$ vol% では蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度 150°C 以上でめっき密着性は良好であった。しかし、O₂ 濃度が $5.0 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3}$ vol% では蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度を 200°C 以上としなければめっき密着性は良好にならず、 17.5×10^{-3} vol% では鋼板温度 250°C でもめっき密着性は不良であった。

一方、Fig. 7 b) の雰囲気ガス露点 -20°C の場合、O₂ 濃度が $0 \sim 2.5 \times 10^{-3}$ vol% では蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度 150°C 以上でめっき密着性は良好であるが、 $5.0 \times 10^{-3} \sim 12.5 \times 10^{-3}$ vol% では蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度を 200°C 以上としなければめっき密着性は良好にならず、 15.0×10^{-3} vol% では鋼板温度 250°C でもめっき密着性は不良となった。

Fig. 8 に 2 vol%H₂-N₂ 雰囲気ガスの露点が -60°C

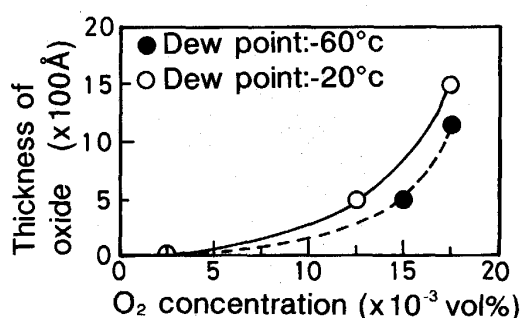


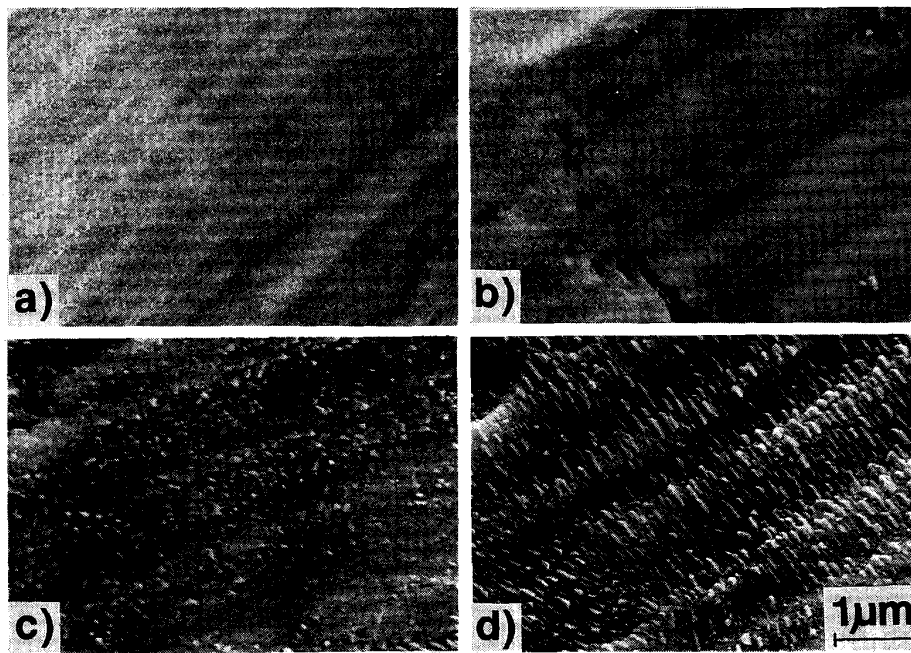
Fig. 8. Relationship between thickness of oxide and O₂ concentration in 2 vol%H₂-N₂ atmospheric gas.

と -20°C で O₂ 濃度を 2.5×10^{-3} vol% から 17.5×10^{-3} vol% まで変化させて連続焼鈍したままの供試材表面の酸化物の厚みを AES で測定した結果を示す。なお、本実験で用いた供試材の表面には Fig. 4 に示したように冷間圧延ままでも約 300 Å の厚みの酸化物が存在する。そこで、Fig. 8 では酸化物の厚みの測定値から 300 Å を差し引いた値、すなわち連続焼鈍で生成した酸化物の厚みを示した。

Fig. 8 に示すように、露点が -60°C と -20°C のいずれの場合でも O₂ 濃度が 2.5×10^{-3} vol% では供試材表面に酸化物は生成しなかった。しかし、露点 -60°C で O₂ 濃度が 15.0×10^{-3} vol% になると供試材表面に約 500 Å の酸化物が生成し、さらに O₂ 濃度が増加して 17.5×10^{-3} vol% になると酸化物の厚みは約 1200 Å と厚くなった。

露点 -20°C では O₂ 濃度 12.5×10^{-3} vol% では O₂ 濃度 12.5×10^{-3} vol% で供試材表面に厚み約 500 Å の酸化物が生成しており、 17.5×10^{-3} vol% では約 1500 Å と厚くなった。雰囲気ガスの O₂ 濃度が高くなるにつれて供試材表面の酸化物が厚くなり、O₂ 濃度が等しくても露点が -60°C から -20°C と高くなると酸化物が厚くなった。なお、Fig. 8 に示した供試材の表面では Al, Si, Mn 等の易酸化性元素の濃化は認められなかった。

Photo. 1 に 2 vol%H₂-N₂ 雰囲気ガスの露点が -20°C で O₂ 濃度を 2.5×10^{-3} , 1.25×10^{-3} , 17.5×10^{-3} vol% と変化させて連続焼鈍したままの供試材表面の SEM 写真を示す。Fig. 9 に 2 vol%H₂-N₂ 雰囲気ガスの露点が -20°C, O₂ 濃度が 17.5×10^{-3} vol% で連続焼鈍したままの供試材表面の薄膜 X 線回折結果を示す。O₂ 濃度 2.5×10^{-3} vol% の供試材は冷間圧延ままの供試材と同様の表面形態であった。しかし、O₂ 濃度が 12.5×10^{-3} vol% では供試材表面に粒径が約 0.1 μm の結晶物が不連続に生成し、O₂ 濃度が 17.5×10^{-3} vol%



a) As cold rolled b) $O_2 : 2.5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$ c) $O_2 : 12.5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$ d) $O_2 : 17.5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$
 Photo. 1. SEM micrographs of specimen after continuous annealing ($H_2 : 2 \text{ vol\%}$, D.P : -20°C).

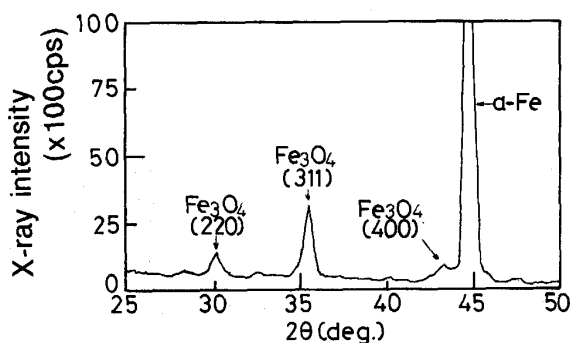


Fig. 9. X-ray diffraction profile of specimen after continuous annealing at O_2 concentration of $17.5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$ ($H_2 : 2 \text{ vol\%}$, D.P : -20°C).

になるとこの結晶物はさらに成長し、数も多くなった。Fig. 9 の O_2 濃度 $17.5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$ の供試材表面の薄膜 X 線回折結果では Fe_3O_4 の X 線回折ピークが検出され、本結晶物は Fe_3O_4 であることが同定された。低 O_2 濃度でしかも H_2 を $2 \text{ vol\%}$ 含む雰囲気ガス条件下で鋼板が酸化された場合、鋼板表面に非常に微細な粒状の形態を有する酸化物が不連続に生成することがわかった。

以上の結果から、連続焼鈍時の雰囲気ガスの O_2 濃度が高くなると鋼板表面に Fe 酸化物が生成し、さらに O_2 濃度の増加にともなって Fe 酸化物が成長するため

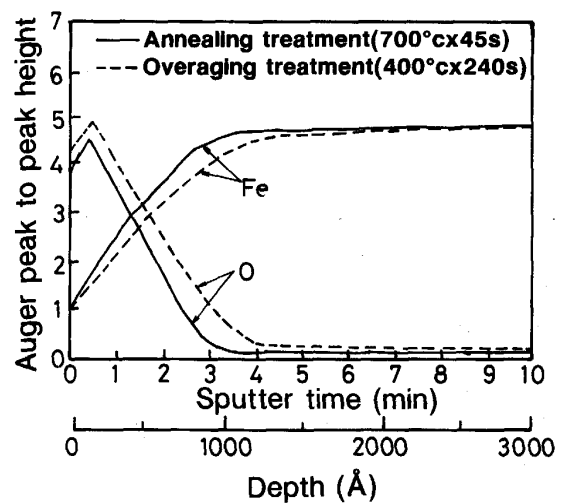


Fig. 10. AES depth profiles of O and Fe in oxide formed by annealing treatment and overaging treatment at O_2 concentration of $17.5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$ ($H_2 : 2 \text{ vol\%}$, D.P : -20°C).

にめっき密着性が低下したといえる。

Fig. 10 は $2 \text{ vol\%H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気ガスの露点 -20°C , O_2 濃度 $17.5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$ で $700^\circ\text{C} \times 45 \text{ s}$ の焼鈍のみを行った供試材表面および $400^\circ\text{C} \times 240 \text{ s}$ の過時効処理のみを行った供試材表面の AES 分析結果である。焼鈍のみ行った供試材では表面から約 1000 Å まで O が検出された。また、過時効処理のみを行った供試材では表

面から約 1100 Å まで O が検出され、雰囲気ガスに O₂ を添加した場合には過時効処理時にも鋼板が酸化された。

700°C と 400°C における Fe, O₂ および H₂ の反応を熱力学的に検討した。700°C における反応は (4) 式, (5) 式, (6) 式および (7) 式⁹⁾ が考えられる。



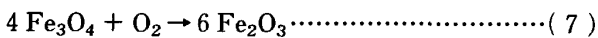
$$\Delta G^\circ = -388.24 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -397.69 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -381.14 \text{ kJ/mol}$$

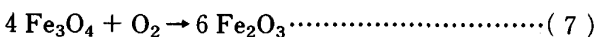


$$\Delta G^\circ = -225.27 \text{ kJ/mol}$$

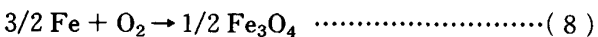
また、400°C では (4) 式および (7) 式と (8) 式⁹⁾ が考えられる。



$$\Delta G^\circ = -420.35 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -309.70 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -440.49 \text{ kJ/mol}$$

本実験条件では、H₂ 濃度が 2 vol% に対して O₂ 濃度が $2.5 \times 10^{-3} \sim 20.0 \times 10^{-3}$ vol% と非常に低い。したがって、700°C および 400°C で (4) 式の反応によって雰囲気ガス中のすべての O₂ が H₂ と反応し、H₂O になったとしても、雰囲気ガスの露点の上昇はごくわずかである。実際に、露点が -20°C で O₂ 濃度が 17.5×10^{-3} vol% の雰囲気ガスで連続焼鈍する間に真空蒸着装置のガス還元炉の出側の露点を測定したところ、-20°C と特に変化は認められなかった。

前述のように、雰囲気ガスに O₂ を添加しなかった場合、露点 5°C 以下では鋼板は H₂-H₂O ガスによって酸化されない。しかし、雰囲気ガス露点が -60°C と -20°C のいずれの場合でも、O₂ 濃度が 2.5×10^{-3} vol% 以上によると鋼板は酸化された。この結果は、実際には (4) 式の反応と同時に、(5) 式, (6) 式, (7) 式および (8) 式の反応も起こっていることを示唆している。

700°C における (5) 式, (6) 式および (7) 式の酸化物の標準エネルギー変化 ΔG° を比較すると (5) 式の ΔG° が最も小さい。また、400°C における (7) 式と (8) 式の ΔG° を比較すると (8) 式の方が ΔG° は小さい。したがって、熱力学的には 700°C で FeO, 400°C で Fe₃O₄ が生成することになる。

しかし、Fig. 9 の薄膜 X 線回折の結果では、めっき密着性が不良となる雰囲気ガス露点 -20°C, O₂ 濃度 17.5×10^{-3} vol% で生成した酸化物は Fe₃O₄ であった。575°C 以下では FeO は存在しないことからこの場合も前述の雰囲気ガスの露点 10°C, O₂ 濃度 0 vol% での酸化と同様に、焼鈍後の冷却時に FeO が Fe₃O₄ に変態したと推定する。

なお、Fig. 8 では雰囲気ガスの O₂ 濃度が等しくても露点が -20°C では -60°C の場合と比べて供試材表面の酸化物が厚くなった。C. W. TUCK ら¹⁰⁾ は低炭素鋼を O₂ ガス中と 88 vol% O₂-12 vol% H₂O ガス中で 950°C に加熱した実験で O₂ による鋼板の酸化が H₂O によって加速されることを報告している。本実験条件のように低 O₂ 濃度、低露点で H₂ が 2 vol% 存在するような条件下でも C. W. TUCK らの行った実験結果と同様に O₂ による鋼板の酸化が H₂O によって加速される現象が認められた。

連続焼鈍時の雰囲気ガスの H₂ 濃度を 2 vol% と一定にし、めっき密着性におよぼす雰囲気ガス露点と O₂ 濃度の影響を調査した結果、雰囲気ガスの O₂ 濃度が高くなると鋼板表面は焼鈍時のみならず過時効処理時にも酸化され、表面に Fe 酸化物が生成し、この酸化物は雰囲気ガスの O₂ 濃度が高くなるにつれて、また、露点が高くなるにつれて成長するため、めっき密着性が不良となることがわかった。しかし、雰囲気ガスの露点を -20°C 以下、O₂ 濃度を 2.5×10^{-3} vol% 以下にすれば、蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度 150°C 以上でめっき密着性に優れた蒸着亜鉛めっき鋼板の製造が可能であるといえる。

4. 結 言

蒸着亜鉛めっきのための活性化前処理法として連続焼鈍法を取り上げ、蒸着亜鉛めっき鋼板のめっき密着性におよぼす連続焼鈍時の雰囲気ガスの露点および O₂ 濃度の影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) 2 vol% H₂-N₂ 雰囲気ガス (O₂ 濃度 0 vol%) の露点 5°C 以下で連続焼鈍 (700°C × 45 s 焼鈍, 400°C × 240 s 過時効処理) し、鋼板温度 150°C 以上で蒸着亜鉛めっきすればめっき密着性は良好になる。しかし、露点 10°C 以上では焼鈍時に鋼板表面に Fe 酸化物が生成するためめっき密着性は不良になる。

(2) 2 vol% H₂-N₂ 雰囲気ガス (露点 -20°C) 中の O₂ 濃度が 2.5×10^{-3} vol% 以下で連続焼鈍 (700°C × 45 s 焼鈍, 400°C × 240 s 過時効処理) し、鋼板温度 150°C 以上で蒸着亜鉛めっきすればめっき密着性は良好にな

るが、 O_2 濃度 $5.0 \times 10^{-3} \sim 12.5 \times 10^{-3}$ vol% では蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度を 200°C 以上としなければめっき密着性は良好にならない。さらに 15.0×10^{-3} vol% 以上では蒸着亜鉛めっき時の鋼板温度 250°C でもめっき密着性は不良となる。

これは連続焼鈍時の雰囲気ガスの O_2 濃度が高くなるにつれて鋼板表面に微細な Fe 酸化物が粒状に生成し、成長するためである。

文 献

- 1) 築地憲夫, 愛甲琢哉, 橋高敏晴, 森田有彦, 梅田昭三, 伊藤武彦, 下里省夫, 和田哲義, 古川平三郎: 日新製鋼技報 (1984) 51, p. 93
- 2) 前田正恭, 伊藤武彦, 梅田昭三, 森田有彦, 築地憲夫,

- 愛甲琢哉, 橋高敏晴, 橋本一義, 古川平三郎, 柳 謙一: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1070
- 3) 橋高敏晴, 森田有彦: 金属表面技術, 37 (1986), p. 601
- 4) 前田正恭, 中村和生, 伊藤武彦, 築地憲夫, 愛甲琢哉, 大橋恭輔, 古屋慎一, 古川平三郎: 日新製鋼技報 (1987) 56, p. 41
- 5) 安藤卓雄: 第 52・53 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1978), p. 11
- 6) 原 富啓: 第 106・107 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 15
- 7) わが国における最近のコールドストリップ設備および製造技術の進歩 (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 142
- 8) わが国におけるコールドストリップ設備仕様と工場レイアウト (日本鉄鋼協会編) (1987), p. 146
- 9) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th (1979), p. 103 [Pergamon Press]
- 10) C. W. TUCH, M. ODGERS and K. SACHS: Corros. Sci., 9 (1969), p. 271