The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高強度鋼板と溶融亜鉛との濡れと反応に関する研究
Author(s)	髙田, 良久
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1209
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

高強度鋼板と溶融亜鉛との濡れと反応に関する研究

高田　良久

第1章 序論

1.1 緒言 ……1

1.2 高強度鋼板 ……4

1.2.1 高強度化が進む自動車 ……4

1.2.2 各種高強度鋼板 ……5

1.3 溶融亜鉛めっき鋼板 ……13

1.3.1 防錆鋼板の種類 ……13

1.3.2 溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法の概要 ……13

1.3.3 溶融めっき製造工程の概略 ……15

1.4 Si,Mn 含有鋼板の溶融亜鉛めっき性に関する従来の知見 ……28

1.5 溶融亜鉛の濡れ性評価に関する従来の知見 ……30

1.6 本研究の目的 ……31

1.7 本論文の構成 ……33

1.8 参考文献 ……34

第2章 鋼中 Ni,Cu 添加による酸化・還元ﾌﾟﾛｾｽ後の Si,Mn 含有鋼板の溶融亜鉛めっき性および酸化物の形態への影響

2.1 緒言 ……36

2.2 実験方法 ……37

2.2.1 試料 ……37

2.2.2 溶融亜鉛めっき実験 ……37

2.2.3 酸化物分析用試料の作成方法 ……39

2.2.4 分析方法 ……41

2.3 実験結果 ……42

2.3.1 Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっき濡れ性の変化 ……42

2.3.2 Ni,Cu 添加による合金化速度の変化 ……43

2.3.3 Ni,Cu 添加による酸化物形態の変化 ……44

2.4 考察 ……51

2.5 結言 ……55

2.6　参考文献 ……56

第3章　All 還元焼鈍プロセスでの Si,Mn,Al 含有鋼板の溶融亜鉛めっき性および酸化物の形態に及ぼす鋼中 Ni,Cu 添加の影響

3.1　緒言 ……57
3.2　実験方法 ……58
3.2.1　試料 ……58
3.2.2　溶融亜鉛めっき実験 ……59
3.2.3　分析方法 ……59
3.3　実験結果 ……60
3.3.1　Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっき濡れ性の変化 ……60
3.3.2　Ni,Cu 添加による合金化速度の変化 ……61
3.3.3　Ni,Cu 添加による酸化物形態の変化 ……63
3.4　考察 ……67
3.5　結言 ……69
3.6　参考文献 ……70

第4章　溶融亜鉛と鋼板との濡れ性に対する定量的評価への取り組み

4.1　緒言 ……71
4.2　原理および研究背景 ……72
4.2.1　濡れ ……72
4.2.2　動的濡れ ……74
4.2.3　接触角と拡張半径の測定による溶融亜鉛と鋼板の動的濡れ性実験 ……77
4.3　実験方法 ……78
4.3.1　試料 ……78
4.3.2　実験装置 ……79
4.3.3　滴下実験の手順 ……82
4.3.4　液滴画像の解析 ……84

4.4　結果と考察 ……85
4.4.1　接触角による評価 ……85
4.4.2　拡張速度による評価 ……90
4.5　結言 ……96
4.6　参考文献 ……97

第5章　溶融亜鉛の濡れ性に対する鋼中 Si,Mn の影響に対する定量的評価への取り組み
5.1　緒言 ……98
5.2　実験方法 ……98
5.2.1　試料 ……98
5.2.2　実験装置と滴下実験について ……99
5.3　結果と考察 ……102
5.3.1　合金化反応を伴わない初期の濡れ性 ……102
5.3.2　合金化反応を伴う濡れ性 ……106
5.4　結言 ……111
5.5　参考文献 ……111

第6章　結論 ……112

謝辞 ……115

本論文に関係する発表論文 ……116

本論文に関係する特許 ……116

第 1 章　序論

1.1 緒言 [1),2),3)]

自動車、家電、建築物など多くの製品に使われている鋼板の防錆処理として、寿命を向上させる目的から溶融亜鉛めっき（GI）[1.2)] が幅広く用いられている。特に、自動車用鋼板には耐食性、プレス加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき（GA）処理 [1.2)] が施されている。一方、自動車技術における最も重要な課題の一つは、燃費向上による CO_2 ガス排出量削減を目的とした車体軽量化と衝突安全性の向上の両立である。CO_2 ガス排出量の削減に関しては、ｴﾝｼﾞﾝｼｽﾃﾑの効率化と車体軽量化の両面から、衝突安全性向上に関しては衝撃吸収能に優れた衝突安全部材の適用が進められている。これらの課題に対する鉄鋼材料面からの対策は高強度鋼板の適用である。Figure 1-1 に各年代の自動車車体への高強度鋼板の使用比率を示す [2)]。1990 年代以降、車体軽量化と衝突安全性の向上を目的に自動車車体への高強度鋼板の適用比率は年々増加している。

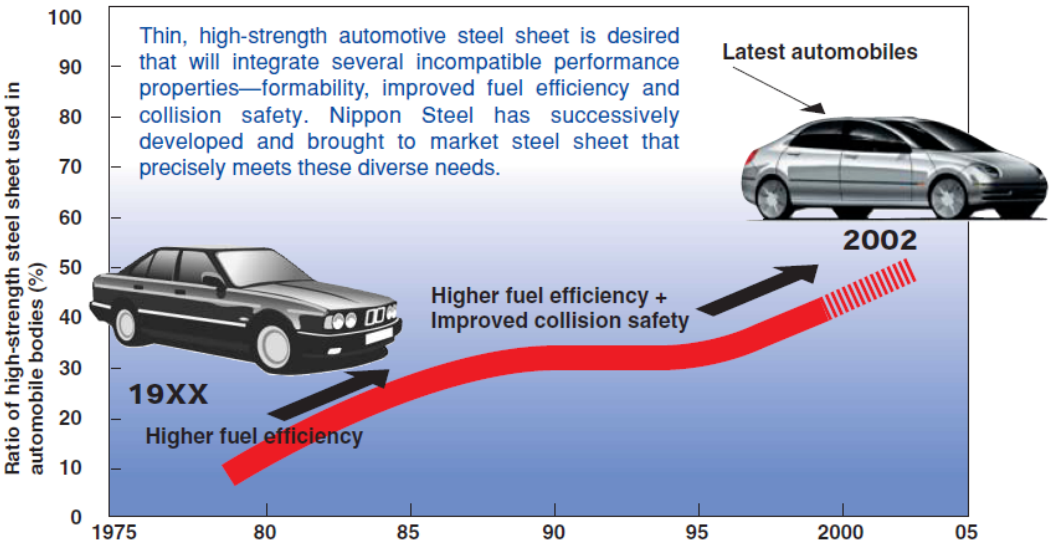


Figure 1-1 Automotive Steel Sheet Evolves

各種高強度鋼板について、強化機構別に強度（TS：Tensile Strength）と延性（El：Elongation（全伸び））の関係を Figure 1-2 に示す[4]。この図からわかるように、強度が高くなるにつれて伸び、つまり成形性が劣化する。高強度鋼板は、一般に C,Si,Mn,P などの固溶強化元素、Ti,Nb などの析出物形成元素などを必要量添加し、製造工程での組織制御を組み合わせることで製造している。高強度鋼板における課題の一つは成形性の劣化を抑制することであり、その対策として固溶強化を活用した深絞り加工性に優れた高強度鋼板や BH 鋼板（Bake Hardening）、組織制御を活用した衝突安全用高延性鋼板として TRIP 鋼板（Transformation Induced Plasticity：F（ﾌｪﾗｲﾄ）+B（ﾍﾞｲﾅｲﾄ）+γ（残留ｵｰｽﾃﾅｲﾄ））、DP 鋼板（Dual Phase：F(ﾌｪﾗｲﾄ)+M(ﾏﾙﾃﾝｻｲﾄ)）などが開発されてきた[5]。ところで、成分元素に注目すると、これらの鋼板に代表されるように Si,Mn は機械的性質の劣化を抑えつつ高強度化を達成させることが可能な元素としてよく活用されている。しかしながら、自動車鋼板においてしばしば要求される鋼の溶融亜鉛めっき性（めっき濡れ性、合金化速度）に対する鋼成分の影響を考えると[6]、Si,Mn 等の酸素と親和力の強い元素を添加すると溶融亜鉛めっき前の焼鈍中にこれら元素が鋼板表面に酸化物を生成することがある。これは、溶融めっき前の焼鈍時の雰囲気が Fe にとっては熱力学的に還元性であるが、Si,Mn 等の易酸化元素にとっては酸化性である雰囲気中で行なわれるためである。そしてこのような酸化物の存在は、溶融亜鉛との濡れ性を低下させ、不めっきなどの品質不良を引き起こす原因になると報告されている[6]。さらに、GA 鋼板を製造する際の合金化反応が遅れることが知られている[7]。従って、Si,Mn のような元素を強化元素として鋼に添加する場合、溶融亜鉛めっきとの濡れ性および合金化反応を改善することが重要になる。また、この Si,Mn 等の元素を鋼に添加した場合の濡れ性の悪化を改善するためには、溶融亜鉛と鋼板との濡れ性を評価する方法を確立する必要があると考えている。

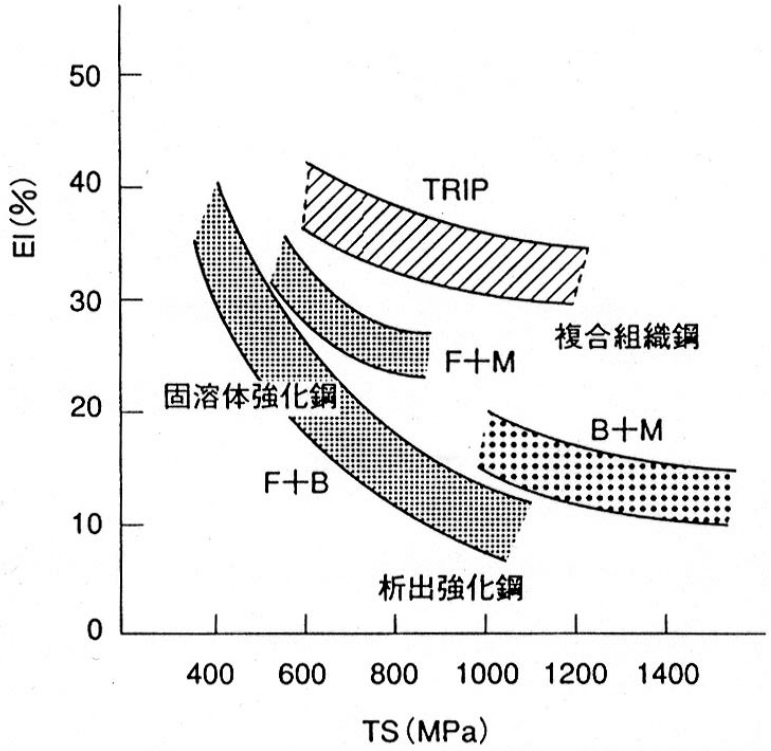


Figure 1-2　Relationship of tensile strength and elongation of steels

1.2　高強度鋼板[2)、5)]

1.2.1　高強度化が進む自動車

1980 年頃まで、自動車鋼板の技術上の課題は丸みを帯びたスタイルデザインを可能とする鋼板の柔らかさ、つまり加工・成形性の両立であった。その中で、ボディの外側全体（サイドパネルアウター）を一体成形するという過酷な加工・成形ニーズに応えられる柔らかい鋼板が追求された。

1970 年代後半からは加工・成形性とともに、薄く、そして強度の高い高強度鋼板（ハイテン材：High Strength Steel）が求められるようになった。アメリカの排ガス規制 CAFE（Corporate Average Fuel Economy）の実施以降、排ガスによる環境汚染が世界的にクローズアップされ、自動車の燃費向上を図るための車体軽量化が求められるようになったためである。

日本でも第二次オイルショックを機に、1980 年頃から自動車メーカーによる燃費改善が積極的に進められた。さらに 1990 年代になると、環境問題に加えて衝突安全性の向上が叫ばれ、材料の高強度鋼板の使用率は年々上がり、今日に至っている。Figure 1-3 に自動車に使われている高強度鋼板の一例を示す。ボディの外側（サイドパネルアウターなど）は軟鋼が使われているが、ボディの骨格部品および足回りのアンダーボディー部品などには高強度鋼板が幅広く用いられている。

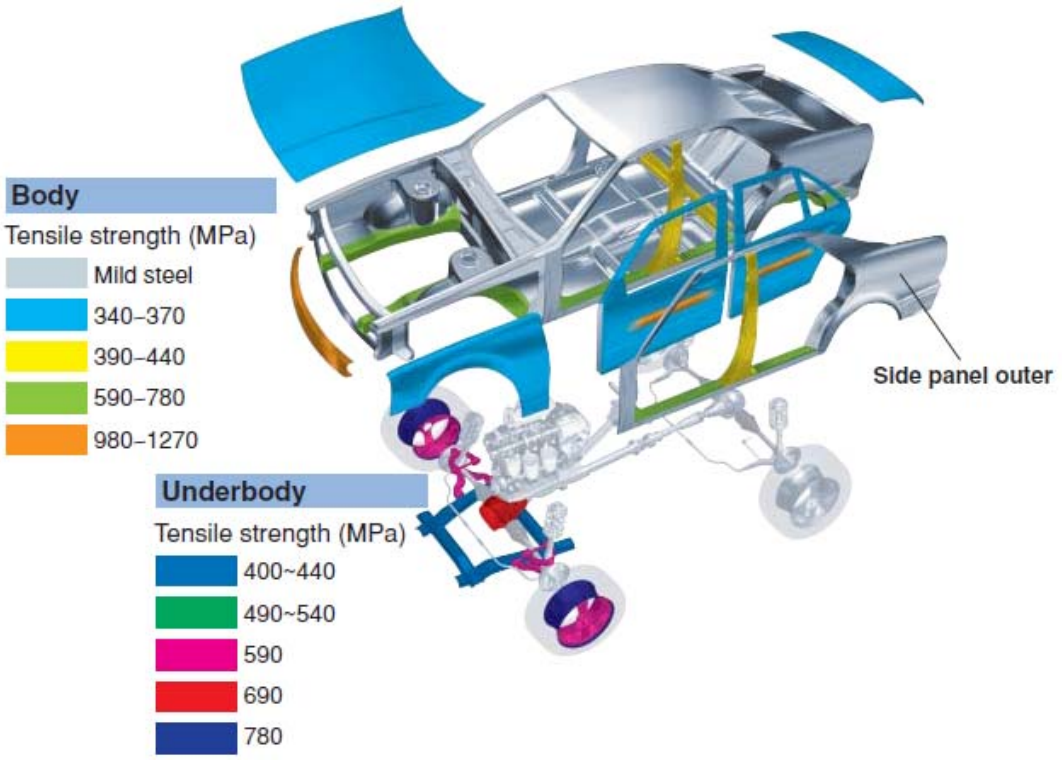


Figure 1-3　Growing Use of High Strength Steel Sheet in Automobiles

1.2.2　各種高強度鋼板

鋼板の強度には「転位」が密接な働きをしている。単結晶の場合、原子はその中で基本的には安定かつ規則的に配列しているが、実際には原子の熱振動影響が存在するため一部不完全な配列となっている。このような結晶構造上の不完全性を格子欠陥という。格子欠陥には原子１個が構造から抜け落ちた原子空孔や格子間原子にような点欠陥、線上に原子配列が乱れている欠陥である転位が存在する。転位は、３次元の結晶中では線上に連なる欠陥である。不純物原子が結晶中に存在する欠陥ではなく、原子配列の局所的な乱れと位置付けられる。

この「転位」が鉄の加工・成形に欠かせない役割を果たす。鉄を変形させるために力を加えると、構造的に不安定な「転位」が押されて原子のつなぎ替えが起こる。そして、この「転位」がずれて移動していくことで変形していく。

もし仮に結晶がきちんと並んで構造が安定していれば、全体を一気にずらす必要があり、一度に大きな力を加えなければ変形させることはできない。

Figure 1-4 に鉄の変形に伴う「転位」の動きの模式図を示す。鉄の結晶には並び方が乱れた「転位」があり、外力が加わるとその「転位」が力を吸収しながら移動し原子のつなぎ替えが起こることで鉄が変形していく。この「転位」があるからこそ鉄は簡単に変形させることができる。

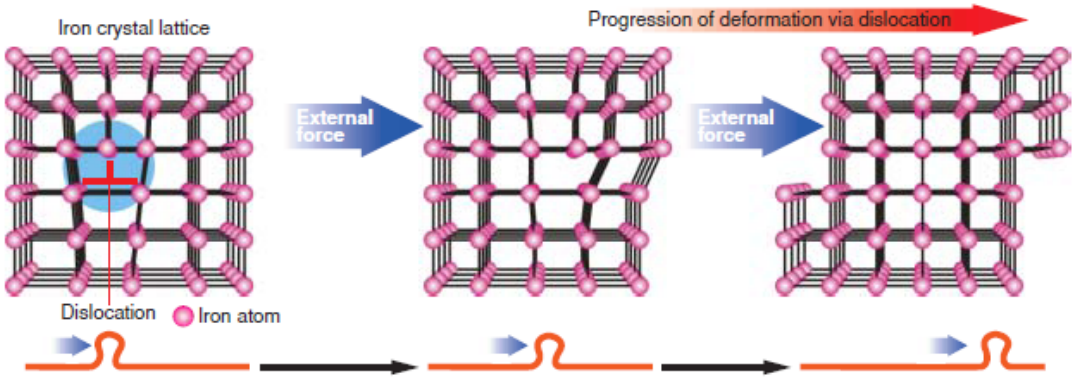


Figure 1-4 Iron is Easily Deformable

しかし鋼材はその製造過程で、結晶格子の間に窒素や炭素が入り込み、それが転位部分に集まってくる。変形力を吸収し易い乱れた転位部分に元素が埋まり結晶構造が安定する結果、Figure 1-5 に示すように転位が動きにくくなり鋼材は硬くなる。

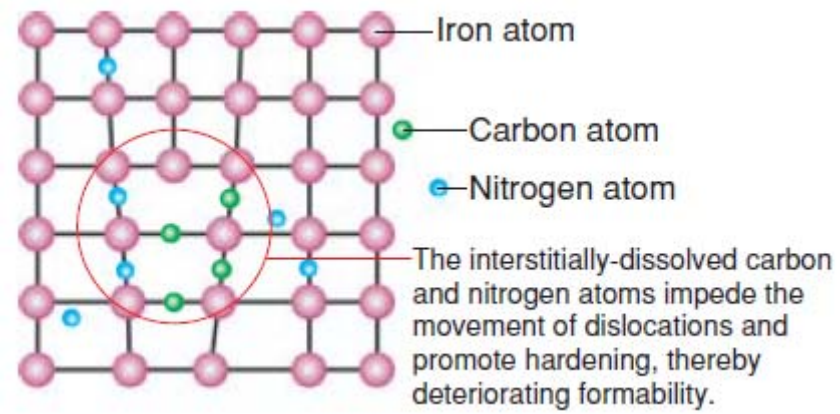


Figure 1-5 Interstitially –dissolved Carbon and Nitrogen Harden Iron

常温状態でも上記現象は簡単に起きるので、たとえ製造直後は柔らかくても製品を輸送して自動車メーカーでプレスする時には硬くなる問題が発生した。これを解決するためには鋼材に入り込んだ炭素や窒素を減らすとともに、それらが転位部分に集まらないようにする必要がある。一般的には炭素の量が多いと鋼材は硬くなる。

自動車のボディデザインの多様化による加工・成形性の向上ニーズに対して、高炉から生まれた銑鉄（C を 2.0%以上含有した鉄）に含まれる C や不純物を、製鋼段階（二次精錬）で徹底的に減らし、Figure 1-6 に示すように Ti や Nb を添加して鋼材に残った炭素・窒素を化合物に変えて、転位部分への移動を抑えることによって変形が邪魔されず、その結果として良好な成形性を確保させる IF 鋼（Interstitial Free：極低炭素）が開発された。IF 鋼の開発によって、過酷な加工を必要とするボディの一体成形が可能となった。

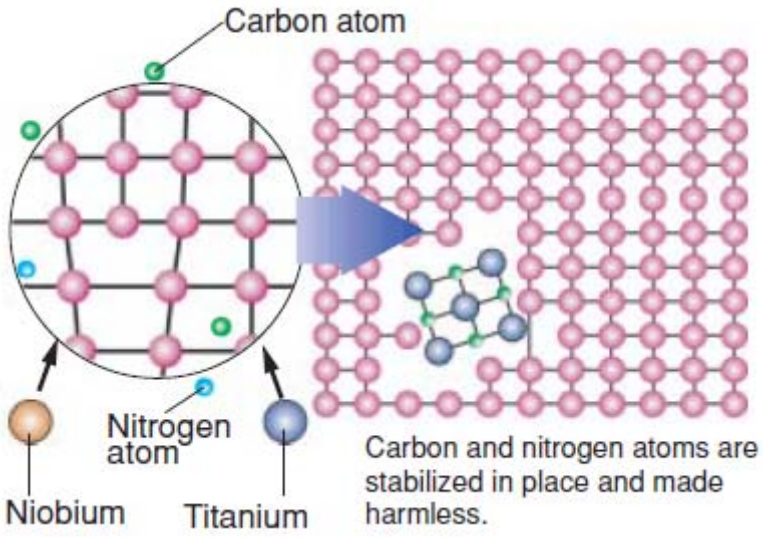


Figure 1-6 View Showing a Frame Format of Interstitial Free (IF) Steel

一方、高強度鋼板を作るためには、前記の IF 鋼の場合とは異なり、「転位」を動きにくくさせることを行う。そのために、鋼材に多量の C、N を入れる、または転位部分で鉄原子に置き換わる Si、Mn などの元素を入れて転位を動きにくくさせたのが固溶強化であり、強度：440MPa 程度までの鋼板に幅広く使

われている。

固溶強化よりも更に強くさせるために、より大きい析出物（例えばTiC、NbC、Fe_3C など）を入れて転位をさらに動きにくくした析出強化（強度：780～980MPa）、熱処理を加えて結晶格子を伸ばした（歪ませた）部分に炭素や窒素を多量に入れて硬くする変態強化（強度：～1470MPa）を活用した各種高強度鋼板が実現された。これら強化機構の模式図を Figure 1-7～9 に示す。

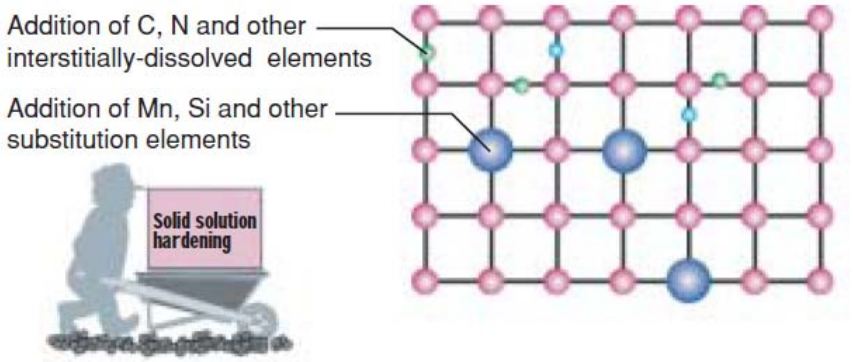


Figure 1-7 View Showing a Frame Format of Solid Solution Hardening

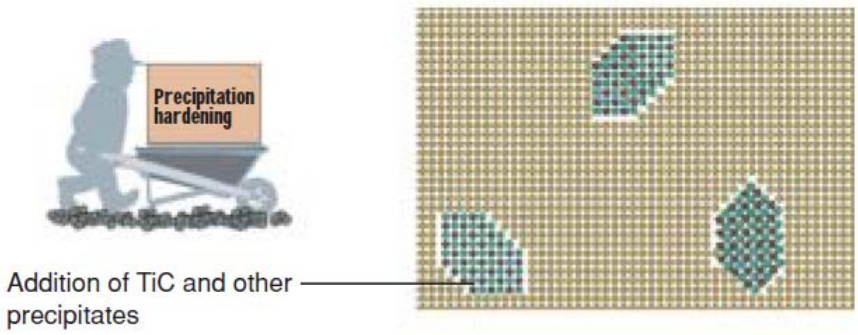


Figure 1-8 View Showing a Frame Format of Precipitation Hardening

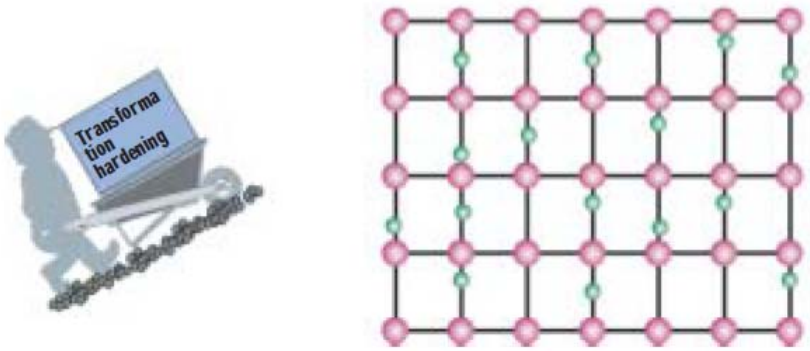


Figure 1-9 View Showing a Frame Format of Transformation Hardening

鋼板の性質は組織状態によって大きく変化するため、用途に応じて合金元素（C,Si,Mn など）の成分調整や加熱・冷却（温度調整）を適切に選択し組織をも最適に制御（組織制御）し、強くしながらも成形・加工性を向上させる鋼板の開発がこれまで行われてきた。具体的な高強度鋼板の例を以下に述べる。

深絞り加工性に優れた高強度鋼板は、固溶 C、N を製鋼段階で低減した極低炭素鋼に、更に Ti や Nb を添加して残存した固溶 C、N を析出物として固定した IF 鋼を基本組成として Si、Mn、P などで固溶強化したものである。

BH 鋼（Bake Hardening=焼付け硬化）はプレス時には低強度（低降伏強度）で使用時には高い降伏強度を示す鋼板である。BH 効果は、鋼板中に固溶状態で残留する C や N が車の組み立て・塗装後の焼付け処理（170℃で 20 分保持の熱処理に相当）中にプレス時に導入された転位へ拡散し、転位を固着することで降伏点を上げる現象である。従って、固溶 C、N 量が多いほど高い BH が得られる。しかしながら、鋼板中に残留する固溶 C、N は鋼板を室温で時効させ、プレス成形時にストレッチャーストレインと呼ばれる表面欠陥を生じるので、実用的な BH による降伏強度の上昇量は 30～50MPa 程度となっている。

DP 鋼（Dual Phase = 2 相）は、Figure 1-10 に示すようにフェライト母相中に硬質な変態組織であるマルテンサイトを分散させた複合組織鋼板である。軟質なフェライト組織を主体としていることで良好な成形性を有し、かつ、硬質なマルテンサイトにより高強度を得るという、同じ鋼材の中で相反する性質を持たせた画期的な高強度鋼板である。DP 鋼板は C:0.05～0.15%、Si:0.5～1.5%、

Mn : 1.0～2.5%程度含有している。DP 鋼板は２相域加熱（オーステナイト＋フェライト）にてオーステナイトとフェライトの分率を調整した後、マルテンサイト変態温度（Ms 点）以下の温度域に急冷してマルテンサイト変態させることにより複合組織を得る。Si は成形性を向上させるために適量使われる。Mn は冷却時の焼入れ性確保のために用いられる。

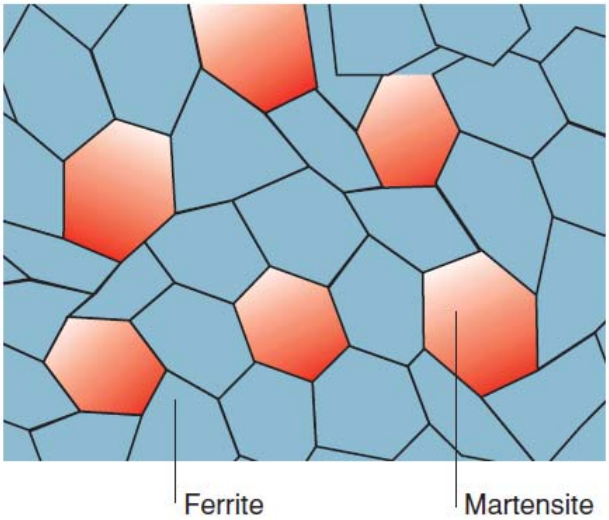


Figure 1-10 View Showing a Frame Format of Dual Phase (DP) Steel

自動車に使われる TRIP 鋼（Transformation induced Plasticity＝変態誘起塑性）は、フェライト母相中に残留オーステナイトを含有する複合組織鋼板である。Figure 1-11 に示すように、ひずみ（応力）が加わることにより準安定な残留オーステナイトが硬質なマルテンサイトに変態する、変態誘起塑性（TRIP）効果を活用したものである。TRIP 鋼板は C : 0.1～0.2 mass%、Si : 1.0～2.0 mass%、Mn : 1.0～2.5 mass%程度を含有している。TRIP 鋼板は室温で準安定オーステナイトを残留させるために２相域加熱にてオーステナイトとフェライトの分率を調整した後、パーライト変態させないために急冷し、更に、オーステンパー処理（オーステナイト温度域からベイナイト変態温度域への急冷恒温保持）によりオーステナイト中の炭素濃度を１％以上にさせたものである。高い Si を含有するのは C 濃化のために施される炭化物析出防止に Si が有効であ

ること等が理由である。炭化物析出防止には Al による効果も報告されている[8]。Mn は DP 鋼板と同様に冷却時の焼入れ性確保のために用いられる。通常の鋼板は応力を加え続けると、変形した部分が最終的にくびれて切れるのに対して、TRIP 鋼板の場合は、変形部分が上記の加工誘起変態により直ぐに硬くなるので、周囲に力が伝わり変形が広がっていくという性質がある。それによって強度と成形性を両立した鋼板となる。また、衝突の際にボディが破れたり潰れそうになった際にその部分が硬くなり強度が高まることから、衝突安全性においても優れた機能を発揮する。

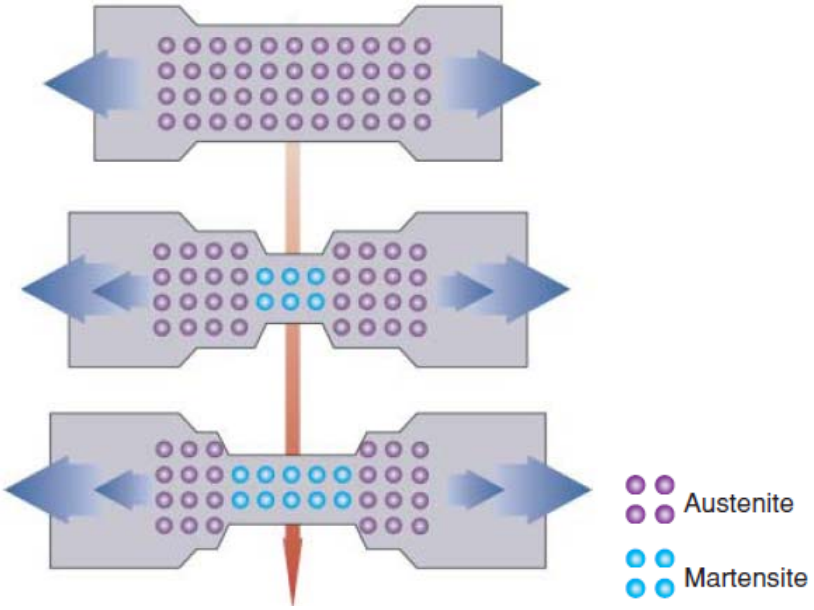


Figure 1-11 View Showing a Frame Format of Transformation Induced Plasticity (TRIP) Steel

側突対応やバンパーの補強材等では 980MPa 級以上の超高強度鋼板の利用が進んでいる。このような超高強度鋼板では前述のような DP 鋼板が実用化されている。更に 1180MPa 級を超えた強度ではマルテンサイト単相組織にした鋼板が使われている。

高強度鋼板は、固溶強化を行うため、あるいは、DP 鋼板や TRIP 鋼板のようにマルテンサイトや残留オーステナイト組織にするために Si、Mn などを多量

に含んだ成分となっている。Si,Mn は後述するように溶融亜鉛めっき性を劣化させるので、これら高強度の溶融亜鉛めっき鋼板を安価に安定的に製造するのが技術的な課題の一つとなっている。

1.3　溶融亜鉛めっき鋼板

1.3.1　防錆鋼板の種類 [1, 9)]

鋼板は、高い強度、安価な価格で広く利用されている。中でも、冷間圧延された製品は厳しい厚み精度、美麗な表面仕上などの特徴をあわせ持ち、各種用途に広く利用されている。しかし、鋼板の最大の欠点は、鉄が空気中の酸素と反応して錆びることであり、塗装などを施さずに錆びを防ぐことはできない。そこで、この欠点を補うために鋼板表面に他金属をめっきして鋼板自身を防錆することがおこなわれている。防錆のためにめっきされる金属としては、鉄に対する防錆性能に優れ、かつ安価な金属として亜鉛が広く用いられており、こうした亜鉛系統の防錆鋼板には Table 1-1 に示すように各種のものが、種々の用途に向けて製品化されている。本論文ではこうした各種の製品の中で、自動車用途を始めとして最も一般的に使用されている「溶融亜鉛めっき鋼板(GI)」と「合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA)」を対象にしている。

1.3.2　溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法の概要 [1)]

溶融亜鉛めっき鋼板の代表的な製造工程の概要を Figure 1-12 に示す。工程は、鉄鉱石を溶鉱炉で還元して銑鉄を作ることに始まるが、製品に応じた品質工程を作るのは製鋼工程以降である。製鋼工程は、銑鉄を精錬して用途に応じた化学成分に調整する精錬工程と、精錬してできた溶鋼を圧延素材としてのスラブに成形する鋳造工程に分かれる。スラブの表面疵・表面欠陥などを除去するために精整を施されることもある。

鋳造・精製が完了したスラブは熱間圧延工程に送られる。熱間圧延機ではスラブを加熱し、高温での変形能を利用して、所定厚・所定幅に圧延を行い、その後巻き取ってコイル（熱延コイル）とする。熱延コイルは通常仕上げ温度、800～900℃で熱間圧延されるため、その表面に多量のスケールが生成している。

Table 1-1 Various surface treated steel sheets and main application

	種類	皮膜構造（代表例）	特徴	用途		
				家電	建材	自動車
溶融めっき鋼板	溶融亜鉛めっき鋼板 （亜鉛鉄板）	亜鉛皮膜 （5～46μ） 母材	・耐食性に優れる	○	○	○
	合金化溶融 亜鉛めっき鋼板	鉄－亜鉛合金皮膜 （4～12μ） 母材	・塗装耐食性に優れる （塗装使用の用途に適す）	○	○	○
	5％アルミ－亜鉛 合金めっき鋼板	5％アルミ－亜鉛 合金皮膜 （6～21μ） 母材	・溶融亜鉛めっき鋼板に比べて2～3倍の耐食性を持つ		○	
	55％アルミ－亜鉛 合金めっき鋼板	55％アルミ－亜鉛 合金皮膜 （13～24μ） 母材	・溶融亜鉛めっき鋼板に比べて3～5倍の耐食性を持つ		○	
電気めっき鋼板	電気 亜鉛めっき鋼板	亜鉛皮膜 （1～7μ） 母材	・加工性に優れる	○	○	○
	亜鉛－ニッケル 合金めっき鋼板	亜鉛－ニッケル 合金皮膜 （1～5μ） 母材	・電気亜鉛めっき鋼板より耐食性に優れる			○
	鉄－亜鉛合金 二層めっき鋼板	鉄－亜鉛合金皮膜 （0.5μ） 亜鉛－鉄合金皮膜 （3μ） 母材	・塗装性に優れる （塗装使用の用途に適す）			○

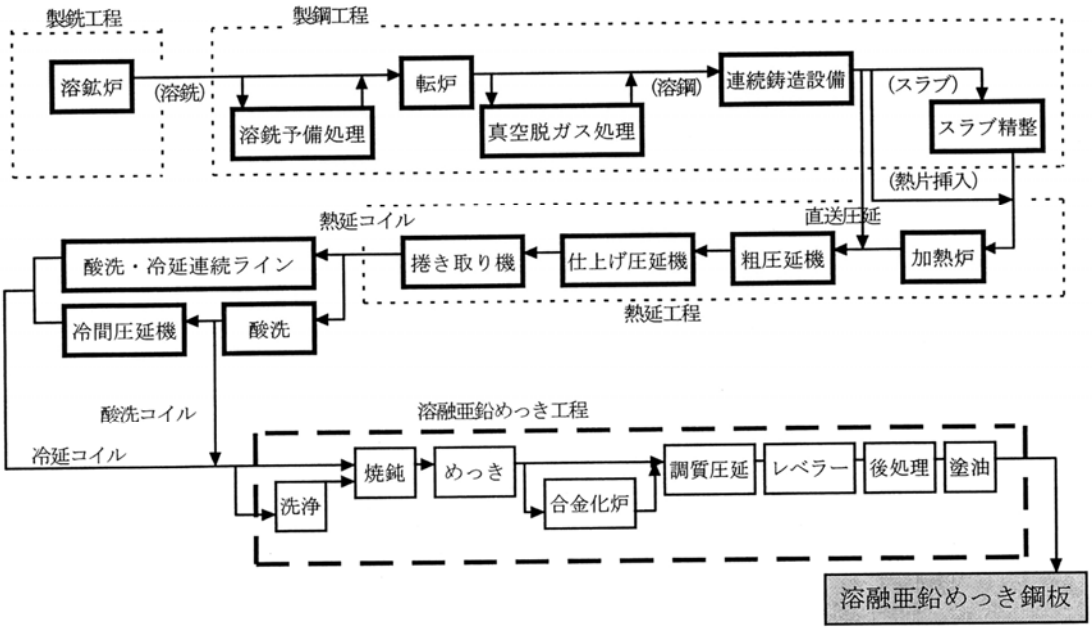


Figure 1-12　Galvanizing steel sheet production process

このスケールを除去するために、酸洗工程で表面のスケールを除去して酸洗コイルにする。酸洗コイルはこのまま溶融亜鉛めっきラインに送られてめっきされる場合と、更に冷間圧延機に送られ圧延された後、溶融亜鉛めっきラインに送られる場合とがある。これらのコイルは溶融亜鉛めっきラインで亜鉛めっきされた後、必要に応じて合金化処理を施し、コイルあるいは切板の状態で製品化される。

1.3.3　溶融めっき製造工程の概略 [1),9)]

1.3.3.1　前処理

溶融亜鉛めっき用の鋼板の表面は、ごく薄い酸化物に加えて酸洗ラインでの塗油や冷延工程での圧延油が付着している。従って、これらを除去して、溶融亜鉛と鉄が直接接触し合金化反応が速やかに起こるようにしなければ、鋼板と密着性の良い亜鉛めっき層は得られない。このため、溶融亜鉛めっきでは、めっきに先立ち、油脂類の除去と、表面鉄酸化物の除去を行う必要がある。

油脂類の除去のためには、炉中で加熱燃焼される方法とアルカリ水溶液中で化学的に処理する方法とがある。めっき原板を焼鈍する必要のある時には、酸化性雰囲気中で加熱すれば同時に油脂類を燃焼させることもできるので、焼鈍は広く行われている。しかし、鋼板表面に油脂類以外の異物が付着している場合は、焼鈍にてこれを除去することはできないので、アルカリ水溶液中での洗浄が有効である。

鉄表面の酸化物を除去するには、酸水溶液中で溶解除去する方法と、加熱炉中で水素と高温酸化物を接触させて、これを還元する方法とがある。酸水溶液での処理では、めっき金属中に鋼板を浸漬させる際の加熱により、再び鋼板表面に酸化物が生成するので、これを防ぐためにめっき直前にフラックス処理を行う必要がある。フラックスは通常、塩化亜鉛（$ZnCl_2$）と塩化アンモニウム（NH_4Cl）の複塩の分解により鋼板表面の鉄酸化物を除去する。また、この分解で溶融亜鉛表面の酸化亜鉛（ZnO）も除くことができ、合金化反応が促進される。

水素による還元は、めっき原板の焼鈍のために加熱時の雰囲気を酸素のない、水素を含んだ雰囲気とすることで行うことができる。還元されたままの鉄の表面は極めて活性が高く、そのまま溶融亜鉛中に導かれて、亜鉛との合金化反応を行わせることができる。

1.3.3.2　鉄と亜鉛の反応

鉄と溶融亜鉛は極めて速やかに金属間化合物を形成する。溶融亜鉛と鋼板の界面では鉄と亜鉛が相互に拡散し合金層が生成して、溶融亜鉛が固化したあとの密着性を保持する。この金属間化合物にはいくつかの種類があり Figure 1-13 に Fe-Zn　２元平衡状態図を示す[10]が、通常鋼板側からΓ相（Capital gamma；Fe_3Zn_{10}、Hv 421(5g)）、δ１相（Delta one；$FeZn_7$、Hv 265(5g)）、ζ相（Zeta；$FeZn_{13}$、Hv 181(5g)の順に生成する。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、表面まで鉄と亜鉛が合金化されているため、亜鉛鉄板のような金属光沢はなく、灰色色の概観を呈しており溶接性、塗装製に優れている。合金化溶融亜鉛めっき鋼板中の各種特性と鉄含有率（形成され

る鉄－亜鉛金属間化合物の種類）について各種研究がなされているが、鉄含有率としては8～11%程度、すなわち、δ１相に相当する範囲が良好とされている。δ１ 相を優先的に成長させ合金化反応を制御するために、一般的には 0.10～0.15%程度のアルミニウムを溶融亜鉛中に加える。アルミニウムは亜鉛より優先的に鉄と反応し、鉄表面に極薄い Fe-Al 合金層を形成し、Fe-Zn 合金層が成長するのを妨げる。

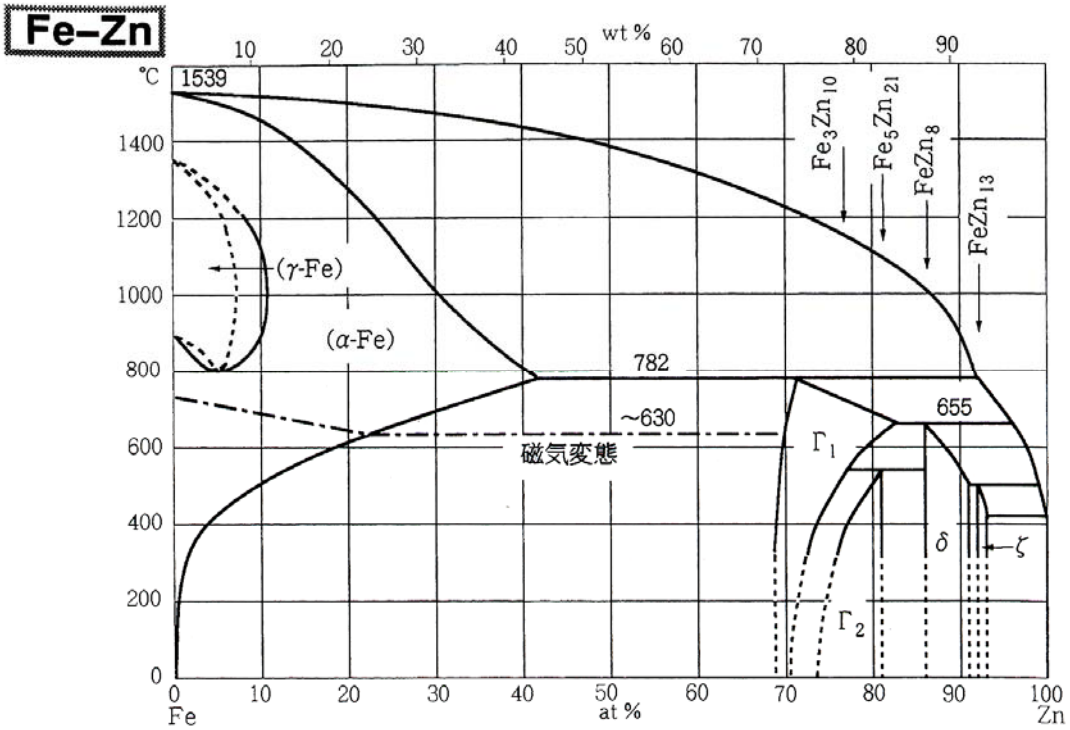


Figure 1-13 Binary phase diagram of Fe-Zn system

1.3.3.3　溶融亜鉛めっきプロセスの種類

溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法には切板にめっきする方法と、連続式めっき方法とがある。今日では殆どすべての溶融亜鉛めっき鋼板が連続ラインで製造されているので、連続ラインの種類について述べる。溶融亜鉛めっきプロセスは、前述の溶融金属に浸漬する前の鋼材の前処理方法（表面の活性化方法）により、フラックス法とセンジマー法に大別できる。前者は主に成型加工品や線材に、後者は薄鋼板（コイル）の連続溶融めっきに適用されている。

（１）ライン外焼鈍方式（フラックス法）

フラックス法では、フラックスが鋼材表面に残存する酸化物を溶解除去すると同時に、めっき浴に入るまで清浄な鋼板表面を維持し、鋼材となるめっき浴との反応を容易にする。しかし、溶融亜鉛めっきに用いる塩化物系フラックス（$ZnCl_2$-NH_4Cl）がめっき浴中の Al と優先的に反応し $AlCl_3$ として Al が消費されるため、亜鉛めっき浴中の Al 濃度を一定に制御しにくく、フラックス法では Fe-Zn 合金層が厚く成長する純亜鉛めっき浴での生産が主となる。

ライン外焼鈍方式は原板の材質に制約がないことが利点であるが、最近では製鋼技術の進歩で、ライン内焼鈍での材質の制約は少なくなっており、ライン外焼鈍の利点は失われつつある。

（２）ライン内焼鈍方式（ゼンジマー法）

鋼板表面の清浄化を酸化炉で行い、表面の活性化を水素還元炉にて行い、同時に鋼板温度を焼鈍に必要な温度まで上昇させた後、めっきに最適な温度まで冷却してめっきするゼンジマー方式が基本形である。酸化炉では鋼板表面に付着した油脂類が直接炎で焼却除去されるが、鋼板表面に鉄の酸化皮膜が同時に成長する。この酸化膜は次いで配置された還元炉の水素-窒素雰囲気中で加熱されることにより、還元除去され、同時に焼鈍、表面活性化が行われる。

酸化炉では鉄の酸化皮膜の成長を押えるため、高温まで加熱することができないので、これに代わって加熱を弱酸化性の直接炎で行うこととして、酸化皮膜の成長を抑えるものが無酸化炉方式である。この方式では直火炉で、高温ま

で加熱できるので、同一規模の焼鈍炉で高い能率を得ることができる。

鋼板表面の清浄化をアルカリ脱脂と酸洗で行い、加熱中に鋼板を酸化させない方式もある。この方式では鋼板表面の酸化がなく、極めて清浄な鋼板表面が得られるが、加熱は間接加熱のみであり、設備規模が大きくなりやすい。なお、設置スペースを節約するため、焼鈍炉を基本形の横型から縦型としたものも多くなっている。

Figure 1-14 に横型無酸化炉・縦型還元炉型と縦型全還元炉型の連続ラインを示す。前者が通常「無酸化炉（NOF：Non Oxidizing Furnace）方式」、後者が「ラジアントチューブ加熱（All-RTF：All Radiant Tube Furnace）方式」と呼ばれている。

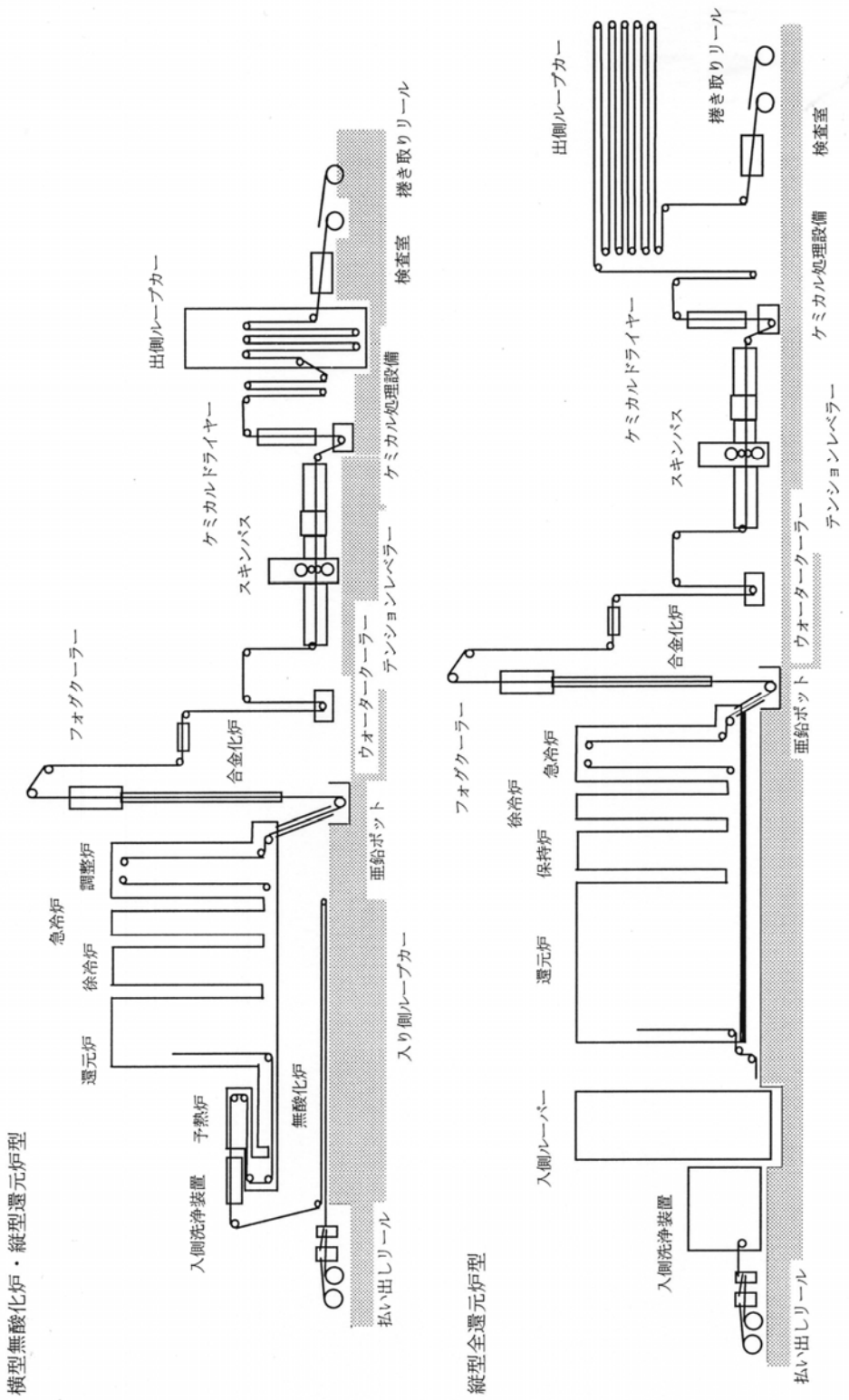


Figure 1-14　Layout of the hot-dip galvanizing line

1.3.3.4　焼鈍炉 11)

焼鈍炉の加熱帯はストリップの昇温と同時に表面の圧延油を除去する機能を持ち、還元帯は加熱帯で精製した表面の酸化膜を還元するとともに所定の材質を確保する機能を有している。ゼンジマー法では加熱帯は大気中で直接加熱したので、酸化膜の成長を防ぐため板温は 450℃程度が限界であった。これを改善するために、通常気体燃料を空燃比 1.0 以下で燃焼させ、炉内を無酸化、または弱酸化にとどめる NOF 方式が開発され、ストリップの酸化膜の生成が少なく、急速に昇温することが可能となり、炉長も短くすることができた。無酸化炉の模式図を Figure 1-15 に示すが、コークスガス、ブタン、天然ガスなどを燃料とした直火式のロングフレームを持つバーナーにて鋼板は急速に加熱される。バーナーはプレミックスタイプで、燃料と空気の比率が自由に設定できるため、空燃比（空気の燃料に対する比率）を通常は 1.0 以下とし、還元性雰囲気又は弱酸化性雰囲気に燃焼制御しており、炉内圧はプラスに保たれ、外部から空気が浸入しないように配慮されている。その後の還元帯は Figure 1-16 に示すように水素-窒素の混合ガス雰囲気でラジアントチューブ（放射式加熱管）等を使用、間接加熱により、鋼板表面の酸化物が還元され、活性化されると同時に鋼板の種類、製品の用途に応じた焼鈍がなされ、機械的性質が決定される。次に鋼板はジェットクーラーなどにて所定の温度まで冷却された後にスナウトと呼ばれ

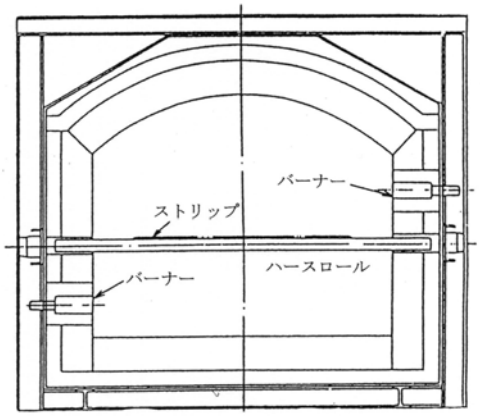


Figure 1-15 Cross-section view of Non Oxygen Furnace

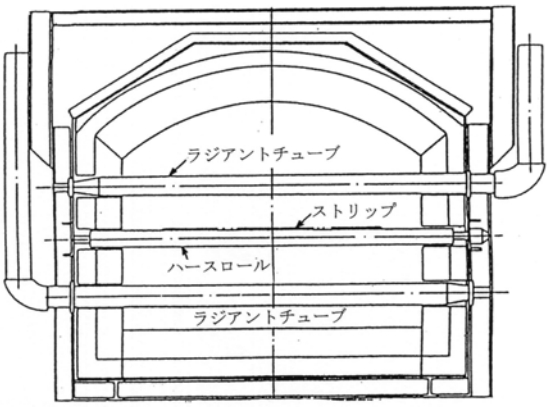


Figure 1-16 Cross-section view of Radiant Tube Furnace

るダウンシュートを経て溶融亜鉛ポットに導かれ、溶融亜鉛めっきがなされる。Figure 1-17 に合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）のヒートサイクルの一例を示す。ここで、還元帯の雰囲気は数%水素＋窒素雰囲気であり、鉄にとっては還元雰囲気であるにもかかわらず、Si や Mn など易酸化性元素にとっては酸化雰囲気となる。その結果、Si,Mn 含有鋼は表面に酸化物を形成し、溶融亜鉛めっき性を劣化させる。最近では NOF 方式でも溶融亜鉛めっき鋼板の外観を改善することを目的に焼鈍炉の前に電解洗浄設備を設け、予備的に圧延油を除去すると同時に鋼板表面の鉄粉などを除去する設備が増えてきている。

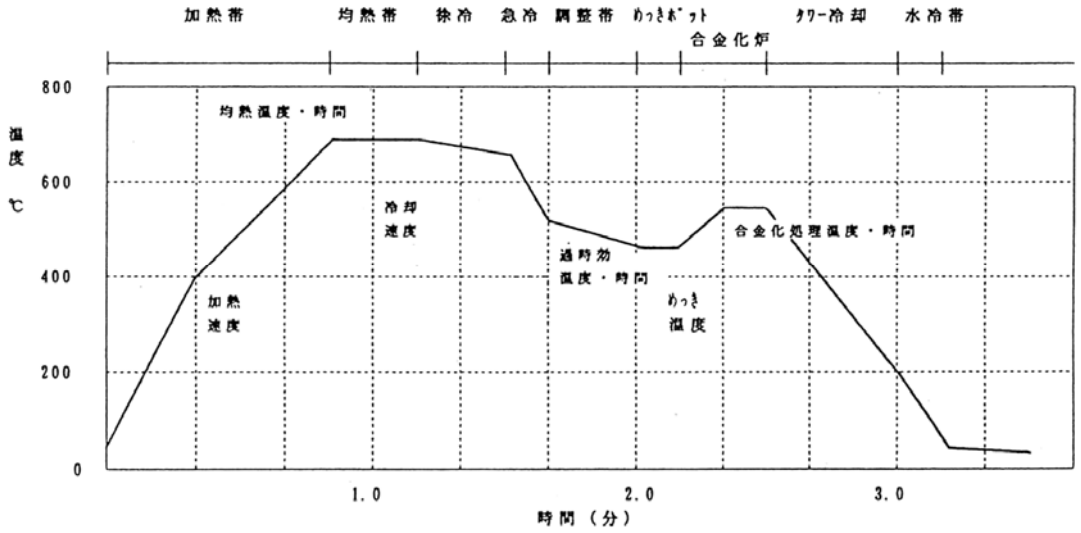


Figure 1-17 Heat cycle of galvannealing steel sheet

近年、自動車用途に使われる溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき密着性は無論のこと、表面欠陥、外観などの要求性能が年々厳しくなっている。NOF 方式では生成した酸化膜や圧延油中に含まれている鉄粉が炉内のロールにピックアップを生じて鋼板にキズがつき問題となることがある。こういった要望に対応すべく、最近では、焼鈍前に鋼板表面の圧延油等を前処理で除去した後に、加熱帯にもライジアントチューブ方式を採用し、鋼板表面の酸化膜の生成を防ぐ All 還元焼鈍プロセスライン（All-RTF）が開発され、最近の主流となっている。これは、NOF 方式の還元帯に使われているラジアントチューブ（放射式加熱管）

で加熱までも行っている方法である。ただし、Si,Mn 含有鋼の場合は All-RTF 方式では 1.4 項で述べるが、NOF 方式のように空燃比を制御し鋼板表面に鉄層を形成させることで溶融亜鉛めっき性を改善することはできない。そのため、All-RTF 方式においては Si,Mn 含有鋼での良好な溶融亜鉛めっき性の確保が NOF 方式以上に困難な課題となる。

1.3.3.5　めっき部

めっき部は連続炉で焼鈍、還元された鋼板を溶融亜鉛の浴に浸漬し、めっきを施した後、ガスワイピング装置にて目的のめっき付着量に調整する工程である。

本工程は、溶融亜鉛浴を保持する「亜鉛ポット」、亜鉛浴中のロール及びこれを支持する「浴中機器」、めっき付着量を制御するための「ワイピング装置」、その他付帯装置などから構成される。めっき部の一例を Figure 1-18 に示す。

溶融亜鉛めっき鋼板(GI)はめっきままであるが、合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）は亜鉛めっき後に加熱処理を行い、亜鉛めっき層と鉄とを相互拡散させ、めっき層全体を鉄-亜鉛系金属間化合物にさせた製品である。

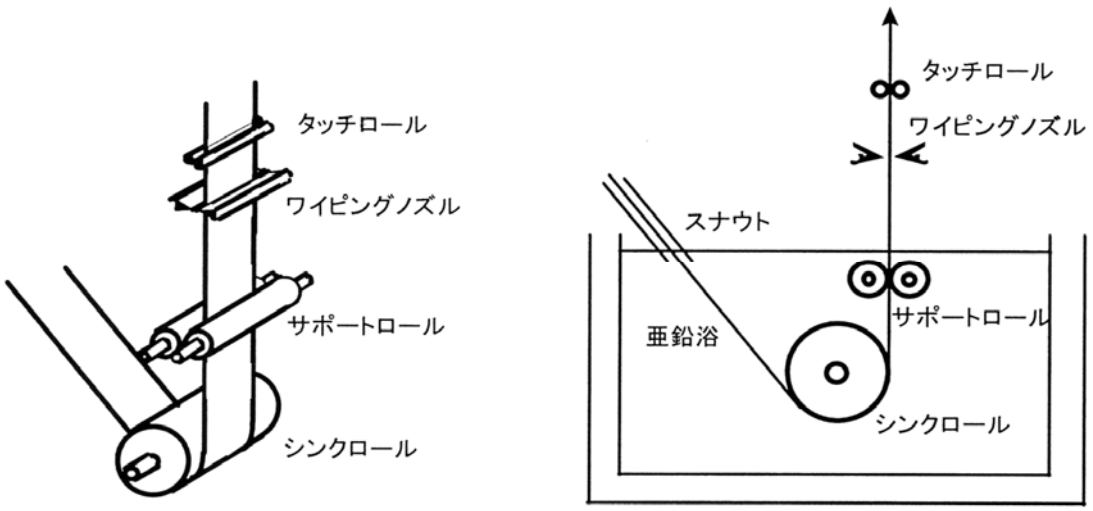


Figure 1-18 View Showing a Frame Format of Galvanizing machine

通常の溶融亜鉛めっき鋼板は亜鉛浴中に Al（0.15～0.20mass%）を添加することで鉄-亜鉛金属間化合物の発達を抑制する。それに対して、合金化溶融亜鉛めっき鋼板はめっき層全体を鉄-亜鉛金属間化合物にさせるためδ1 相が優先成長するように Al の添加を少なく（0.10～0.15mass%）している。

1.3.3.6　合金化反応[12,13)]

合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）は亜鉛めっき後に加熱処理を行い、亜鉛めっき層と鉄とを相互拡散させるものである。Figure 1-19 に示すように、カップバーナーを幅方向、進行方向に千鳥配列した直火型の加熱帯、加熱帯の燃焼排ガスを利用し、鋼板温度を一定に保持する保持帯、ガスジェット又は気水により鋼板を冷却する冷却帯より構成されている。加熱処理はバーナーにて加熱する直火タイプが一般的であるが、最近では温度応答性の良い誘導加熱タイプを単独使用又は併用する事もある。合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、表面まで Fe-Zn 合金化処理されているため、灰白色の外観を呈しており溶接性、塗装性に優れている。合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層中の鉄含有率が多くなると、Fe-Zn 金属間化合物が硬く、脆くなるため加工によってめっき層が粉状剥離（パウダリング）を生じることもある。合金化溶融亜鉛めっき鋼板の各種特性とめっき層中の鉄含有率について多数の調査がなされているが、鉄含有率としては 8～11%程度、すなわち Figure 1-13 の Fe-Zn 二元系平衡状態図のδ1 相に同等する範囲が良好とされている。

Figure 1-20 に合金化過程における皮膜形成反応の模式図を示す。①鋼板のめっき相中に浸漬時に Fe-Zn 合金層の成長を抑制する Fe-Al-(Zn)系金属間化合物が形成される段階、②引き続き初期 Fe-Zn 合金層が発生し、その後 Fe-Al-(Zn)界面合金層が消失する段階、③Fe-Zn 合金層が成長する段階と大きく 3 段階に分けられる。鋼板が微量の Al を含む溶融亜鉛浴中に浸漬されると、浴中の Al と鋼板は優先的に反応し、鋼板表面には Fe-Zn-(Al)系の金属間化合物が形成される。鋼板がめっき浴に浸漬された後、ある一定期間をおくと、Fe-Zn 系合金層の形成が認められる。

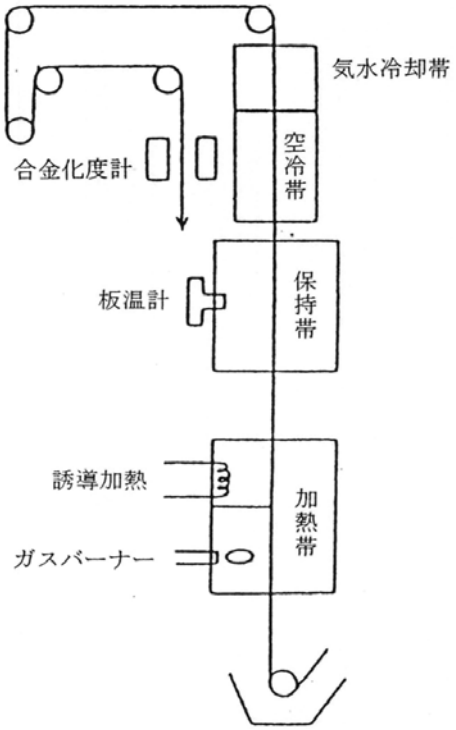


Figure 1-19 View Showing a Frame Format of Galvannealing machine

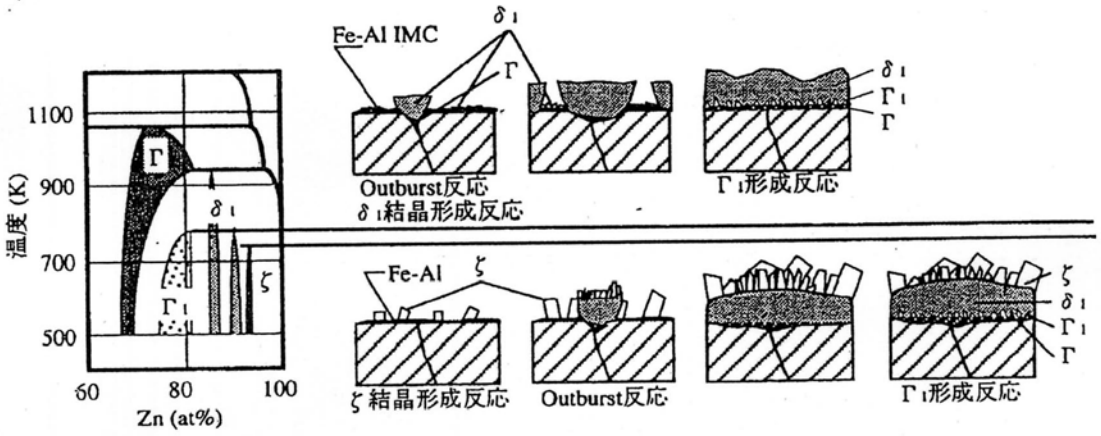


Figure 1-20 View showing a frame format of reaction of Galvannealing

Figure 1-21 に初期の合金化反応の模式図を示すが、3 段階にて生じることが知られている。すなわち、①Fe-Al-(Zn)系金属間化合物中を Zn が拡散し、結晶粒界に沿って鋼中に浸透する。②粒界内部に浸透した Zn は Fe-Zn 金属間化合

物の体積膨張によって Fe-Al-(Zn)系合金層に亀裂が生じる、③この亀裂を通して Zn が浸入するため急激な Fe-Zn 合金化反応が生じいわゆる outburst 反応が引き起こされる。その後、合金化が進行する過程で Fe-Al-(Zn)系界面合金層が消失しめっき層は Fe-Zn 合金層となる。皮膜構造は鋼成分、合金化温度、浴中 Al 濃度、合金化後の冷却速度などの影響を受ける。

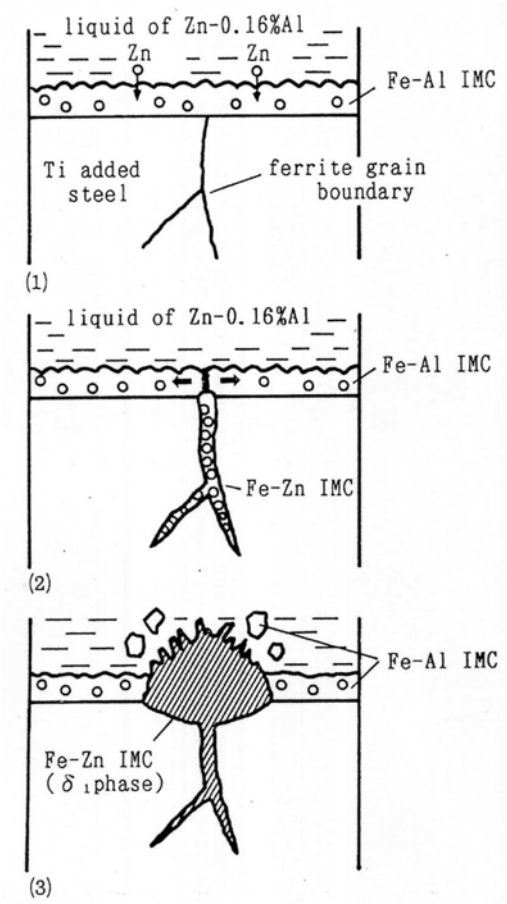


Figure 1-21 Schematic diagram showing outburst behavior

1.3.3.7　めっき後

溶融亜鉛めっきラインの無酸化加熱炉、還元炉で焼鈍された鋼板は降伏点伸びによる腰折れ現象があり、形状、表面外観、表面粗度に対する需要家の様々な要求に対応するため、スキンパス・テンションレベラーによるレベリング処理が行われている。

亜鉛は鉄に対する犠牲防食作用を有するが、非常に活性な金属のため、水分

と接触すると短時間で白錆びが発生する。そのため、スキンパス後、亜鉛めっきの防錆処理として後処理がなされる。従来はクロメート処理が行われてきたが、環境問題から近年ではノンクロメート処理が一般的となっている。

1.4　Si,Mn含有鋼板の溶融亜鉛めっき性に関する従来の知見

溶融亜鉛めっきのめっき性（めっき濡れ性および合金化（GA）反応）に関しては、鋼成分の影響が大きいことがよく知られている。一般に、Cr,Si,Mn など酸素との親和力が大きく、緻密な酸化皮膜を生成する元素はめっき濡れ性を阻害し、不めっきを助長する傾向がある。これらの元素は溶融亜鉛めっき前の焼鈍炉中の還元雰囲気（水素＋窒素雰囲気、露点：約-30℃）でも表面に酸化皮膜を形成することで、めっき浴に浸漬したときの浴成分（Al,Zn）と鋼板との反応を妨げるためである。しかし、Si,Mn は高強度鋼板を製造するためには不可欠な元素であり、高強度鋼板製造を考える上では、これらの元素のめっき性への影響、他の元素との複合作用、めっき性向上方法について検討することを避けることはできない。そこで、溶融亜鉛との濡れ性を改善することを目的に様々な方法が検討・報告されている。

例えば、Fe などの電気めっきを溶融亜鉛めっき前に予め施す方法が報告されている [14,15,16]。また、Si,Mn などを含有する鋼を焼鈍後、一旦表面を研磨し、再度焼鈍することでめっきを行なう方法 [17,18] や表面研削により酸化物を除去することでめっき性を改善する方法等に関する報告 [19] がある。これらは電気めっきや研削などを使って鋼板表面を改質することで Si,Mn などの酸化物の生成を抑制し、溶融亜鉛めっき濡れ性を改善しようというものであるが、新たな設備投資や工程数の増加などが必要という問題点がある。

前項でも述べた NOF（無酸化炉）方式を用いることで溶融亜鉛めっき性を向上させることができるという報告 [20,21] がある。これは、最初の酸化工程で空燃比を 1.0 以上にすることで Fe を積極的に酸化させ、続く還元炉で Fe を還元させめっき浴に浸漬する直前の鋼板表面に金属 Fe を確保するという考え方であり現在幅広く用いられている方法の一つである。

上記の方法以外に Si,Mn 酸化物を鋼板内部に生成（内部酸化）させることにより、鋼板表面に Si,Mn 酸化物が存在しない部分を形成させることで溶融亜鉛めっき性を改善する方法として、溶融亜鉛めっき前の焼鈍雰囲気を変化させることが報告されている [22]。また、熱間圧延鋼板を熱処理することにより内部酸

化物を生成させた後に冷延、焼鈍することで溶融亜鉛めっき性を改善する方法が報告されている[23]。しかしながら、これらの報告は 1mass%未満の比較的 Si,Mn 量が少ない鋼を用いた検討結果である。

1.5　溶融亜鉛の濡れ性評価に関する従来の知見

溶融亜鉛と鋼板の濡れ性に関する研究に関して、その多くは鋼板を溶融めっき処理した後にその表面を観察し、目視による判断や不めっき率を測定する方法[24,25]、めっき鋼板のめっき密着性を測定する方法などにより、その濡れ性が評価されてきた。このような方法は製品として鋼板を使用できるかを評価しているとも言え、工業的には非常に有効、優良な方法である。しかし、これらの評価方法は濡れ性そのものを評価しているとは言い難く、特に濡れ現象がめっき浴中で終了することから、濡れの様子を直接観察、評価することができない。つまり、濡れ性そのものを評価するためには、濡れ挙動を直接観察できる別の手法が必要であると考えられる。

濡れ性を直接観察、評価する方法としては、従来静滴法が用いられてきた。基板と液滴との相互溶解度および合金化反応がない場合は、その濡れ性は固液間の平衡接触角を測定することにより、付着仕事などで評価される。溶融亜鉛は合金化反応により鋼板上を広がるため、溶融亜鉛と鋼板との間に存在する平衡接触角を測定することは非常に困難である。しかし、溶融亜鉛と鋼板との濡れ性はその濡れ挙動を観察することにより、動的濡れ[26,27,28,29]として評価できる。酸化物上の金属液滴など、固液間での界面反応に伴い固体基板上を液滴が広がる場合には、拡張速度は反応に関与する物質の種類、そしてその構造により一定であるとの報告があり[26,27]、拡張速度は濡れ性の指標となることができる。また、静滴法を用いることで、滴下直後の液滴と鋼板との接触角変化を観察することにより、界面に反応層が生成する前の付着仕事を知ることができる。

溶融亜鉛は酸素との親和力が大きい物質であることから静滴法での溶融亜鉛の観察は非常に困難であり、溶融亜鉛と鋼板との動的濡れを評価した例[30,31,32]は過去に数例存在するだけである。しかし、溶融亜鉛と鋼板との濡れ性に関して、不めっきの原因ともなる鋼板中添加元素の影響をより詳細に知るためには、静滴法を用いて濡れ挙動を直接観察することで濡れ性を評価する方法は重要である。

1.6　本研究の目的

本研究では、1.2.2 項で述べたような高強度と成形性を両立するために添加しているSi,MnあるいはSi,Mn,Alを含有する高強度鋼板への溶融亜鉛めっき性を改善することを第一の目的とした。具体的には、溶融亜鉛めっき性を劣化させる鋼板表層部に形成される Si,Mn 系の酸化物の形態を変化させることができれば溶融亜鉛めっき性改善や合金化速度向上を図ることができないかと考えた。1000℃以上の熱間圧延時の加熱炉内での高温酸化挙動に関して、Si を含有する鋼材中を加熱すると地鉄／スケール界面に Si 系酸化物が生成するが、Si 含有鋼に更に Ni を添加した場合、地鉄／スケール界面に Ni が濃化して Si 系の内部酸化物、粒界酸化物が顕著に生じるとの報告が知られている [33]。酸化物形態が変化する理由としてNiが鉄よりも酸化しにくいため表層に濃化するという報告がなされている。そこで、Si,Mn あるいは Si,Mn,Al を含有する鋼板に Ni、あるいは、Ni と同様に鉄よりも酸化しにくい Cu を添加した場合、溶融亜鉛めっき性を劣位にさせる Si,Mn 酸化物の形態が変化して、溶融亜鉛めっき性が改善するのではないかと考え、各種実験を行った。その結果、NOF（無酸化炉）方式を活用した上に更に鋼中に Ni,Cu を添加することで 1 mass %以上の Si,Mn を含有する鋼でも電気めっき処理などの工程付加などを行なわずに溶融亜鉛めっき性を改善できることを見出した。併せて、All-RTF（ラジアントチューブ加熱）方式において、Si,Al,Mn 鋼に Ni,Cu 添加を行うことで溶融亜鉛めっき性が向上することを見出した。ここで、NOF 方式を前提とした場合は、前項で述べたように NOF 方式が溶融亜鉛めっき性に優位であるとの知見から 1 mass %以上の Si,Mn 含有鋼を基本として Ni,Cu 添加の検討を行った。一方、All-RTF 方式では、NOF 方式とは異なり Si,Mn を含有する鋼板の溶融亜鉛めっき性の改善が困難なことを踏まえて Si を減らし代わりに溶融亜鉛めっき性への影響が小さいと報告されている Al[34]を添加した Si,Al,Mn 含有鋼を基本組成として Ni,Cu 添加の検討を行った。

また、本研究では、溶融亜鉛と鋼板との動的濡れ性を定量的に再現性よく評価する方法を確立することを目的として、静滴法を用い、鋼板上に滴下した亜

鉛液滴が鋼板上を拡張する様子を観察し、滴下直後の接触角変化および鋼板上の液滴の半径の変化を測定した。評価の指標としては滴下直後の液滴の接触角の平均値および半径の拡張速度を用いた。さらに、確立した評価方法を用いて、溶融亜鉛と鋼板との濡れ性に及ぼす鋼板中Si,Mn添加元素の影響を評価した。

1.7　本論文の構成

本論文は以下の6章により構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、溶融亜鉛めっき製造プロセスの一つである、NOF（無酸化炉）方式でのSi,Mn含有鋼板の溶融亜鉛めっき性改善を目的として、鋼中へのNi,Cu添加効果について検討した結果を報告する。

第3章では、溶融亜鉛めっき製造プロセスの一つであるAll-RTF（ラジアントチューブ加熱）方式でのSi,Al,Mn含有鋼板の溶融亜鉛めっき性改善を目的として鋼中へのNi,Cu添加について検討した結果を報告する。

第4章では、高速撮影カメラを用いて亜鉛液滴と鋼板が接触する瞬間から、亜鉛液滴が鋼板上を広がる様子、ならびに液滴の形状変化を観察し、滴下直後の接触角、さらに液滴の拡張速度を定義することにより動的濡れ性を定量的に評価することを試みた結果を報告する。

第5章では、種々の組成のSi-Mn含有鋼板と溶融亜鉛との動的濡れ性について、滴下直後の接触角変化から求められる付着仕事と液滴の拡張先端部の速度である拡張速度の2種類の指標を用いて、濡れ性に対する鋼板中SiおよびMn濃度依存性について評価した結果を報告する。

第6章は結論であり、本論文の内容を総括するものである。

1.8　参考文献

1) 溶融亜鉛めっき鋼板マニュアル、日本鉄鋼協会、(1999)

2) 鉄と鉄鋼がわかる本、新日本製鐵（株）、日本実業出版社、(2004)

3) The Iron and Steel Institute of Japan：Tekko Kogaku Seminar Text,(2003)

4) M.Usuda and A.Maruta：Kougyouzairyou,45(1997),15

5) M.Takahashi：Nippon Steel Giho,378(2003),2

6) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya：Tetsu-to-Hagane,　68(1982),665

7) N.Fujibayashi, Y.Tobiyama and K.Kyono：Zairyo to Puroseu,10(1997),609

8) Y.Chung、J.Wang、J.M.Toguri：IRON & STEELMAKER、JULY 2001,6

9) The Iron and Steel Institute of Japan：Recent Progress and Future Trend of Surface Treatment Technology ,(1991)

10) T.B.Massalski, H.Okamoto, P.R.Subramanian, L.Kacprzak：Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition (1996)

11) The Iron and Steel Institute of Japan : Present and Future Trend of Surface Treatment Technology,(1985)

12) M.Toki：MMS-ISIJ 186,187 (2005),P169

13) M.Saito , Y.Uchida , T.Kitaka , Y.Hirose and Y.Hisamatsu：Tetu-to-Hagane, 77(1991),P89

14) S.Umino, Y.Tobiyama, C.Kato and K.Mochizuki : CAMP-ISIJ,7 (1994),1512

15) S.Umino, Y.Tobiyama, C.Kato and K.Mochizuki : CAMP-ISIJ　,8 (1995) ,652

16) T.Ooi, A.Takase, M.Oomura and S.Shimada : CAMP-ISIJ　,7 (1994),1513

17) M.Isobe, K.Kyono and N.Totsuka：CAMP-ISIJ　Vol.8(1995)P649

18) M.Isobe, Kyono and C.Kato：CAMP-ISIJ　Vol.10(1997)P608

19) K.Nishimura, H.Odashima, K.Kishida and M.Oda : Tetsu-to-Hagane,79(1993)187

20) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya：Tetsu-to-Hagane,68 (1982),2551

21) A.Komatsu, A.Andoh and T.Kittaka：Nisshin Steel Tech.Rep. ,77(1998),1
22) I.Hashimoto, K.Saito, M.Nomura, T.Yamamoto and H.Takeda：Tetsu-to-Hagane,89(2003),31
23) Y.Suzuki and K.Kyono：Hyoumengijyutu,55(2004),48
24) Y.Suzuki, Y.Tobishima and T.Kato：CAMP-ISIJ、13（2000）、591
25) Y.Suzuki, K.Kyouno and T.Kato：CAMP-ISIJ、15（2002）、1123
26) N.Eustathopoulos：Acta mater., 46(1998), 2319
27) K, Landry, N.Eustathopoulos：Acta. mater., 44(1996), 3923
28) A. Mortensen, B. Drevet, N. Eustathopoulos：Scripta Materialia, 36(1997), 645
29) Joonho Lee、Kazuki Morita：ISIJ International、44(2004)、235
30) Nicholas Ebrill、Yvonne Durandet、Les Strezov：Metall. Mater. Trans. B、31B（2000）、1069
31) S.Hara and H.Asano：CAMP-ISIJ、5（1992）、1737
32) N.Imai, H.Komatsu and K.Kunisige:CAMP-ISIJ,8(1995),573
33) T.Fukagawa K.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa：Tetsu-to-Hagane 82(1996),63
34) J. Maki, J. Mahieu and B. C. De. Cooman: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech 2001)

第２章　鋼中 Ni,Cu 添加による酸化・還元ﾌﾟﾛｾｽ後の Si,Mn 含有鋼板の溶融亜鉛めっき性および酸化物の形態への影響

2.1　緒言

高張力鋼板には Si や Mn などの固溶強化元素が添加されているが、Si,Mn 等の酸素と親和力の強い元素を含有する鋼は溶融亜鉛めっき前の焼鈍中にこれら元素が鋼板表面に酸化物を生成するために、溶融亜鉛との濡れ性を低下させ、不めっきなどの品質不良を引き起こし、更に、GA 鋼板を製造する際の合金化反応が遅れることが知られている。溶融亜鉛めっきとの濡れ性および合金化反応を改善するために、前章 1.4 に記載したような種々の手法が検討されているが、1 mass %以上の Si,Mn 鋼を含有する鋼に対しては、既報告の方法にて改善を行うことは困難であると考えている。本研究では、これらの課題を克服するため、幅広く用いられている NOF（無酸化炉）方式を活用した上に更に、Si,Mn 鋼を基本組成として他元素を鋼中に添加することで、鋼板表層部に形成される酸化物形態を変化させてめっき性改善や合金化速度向上を図れるのではないかと考えた。1000℃以上の高温酸化については、Ni は鉄よりも酸化しにくいため Ni が地鉄／スケール界面に濃化し内部酸化、粒界酸化が顕著に生じることが知られている [1)]。本知見から Ni あるいは Ni と同様に鉄よりも酸化しにくい Cu を添加することで Si,Mn 鋼の溶融亜鉛めっきが改善するのではないかと考え、実験を行った結果、1 mass %以上の Si,Mn を含有する鋼でも電気めっき処理などの工程付加などを行なわずに溶融亜鉛めっき性を改善できることを見出した。

本章では、Si,Mn 鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性と合金化速度への Ni,Cu 添加の影響を検討した結果について述べる [2,3)]。

2.2　実験方法

2.2.1　試料

実験に用いた試料の化学成分を Table 2-1 に示す。1.3mass%Si-1.3 mass %Mn 鋼、1.6 mass %Si-1.0 mass %Mn 鋼を基本組成として Ni,Cu 添加を施した鋼と 1.3 mass %Si-1.3 mass %Mn 鋼を基本組成として Cu 添加を施した鋼を真空溶解炉で溶製し、熱延（ST:1230℃、FT:900℃、CT:720℃）、冷延（4mm→0.8mm）を行うことで幅 80mm×長さ 1000mm の溶融亜鉛めっき実験に用いる試験片とした。

Table 2-1 Chemical composition s　of steel sheets tested (mass%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu
A−1	0.081	1.32	1.32	0.014	0.006	0.00	0.03
A−2	0.092	1.33	1.32	0.015	0.006	0.52	0.03
A−3	0.089	1.34	1.31	0.015	0.006	0.82	0.03
A−4	0.087	1.33	1.32	0.015	0.006	0.82	0.21
B−1	0.098	1.59	1.02	0.012	0.006	0.00	0.03
B−2	0.079	1.62	1.02	0.012	0.006	0.48	0.03
B−3	0.076	1.60	1.00	0.012	0.006	0.88	0.03
B−4	0.082	1.61	1.00	0.014	0.005	0.49	0.22
B−5	0.079	1.61	1.00	0.014	0.005	0.50	0.51
C−1	0.097	1.26	1.31	0.014	0.001	0.02	0.01
C−2	0.104	1.27	1.30	0.014	0.001	0.02	0.30
C−3	0.105	1.26	1.30	0.014	0.001	0.02	0.59

2.2.2　溶融亜鉛めっき実験

上述の試験片を用いて Figure 2-1 に示す NOF（Non oxygen furnace、無酸化炉）－ RF (Radiant furnace、還元炉)ﾀｲﾌﾟの連続式溶融めっきﾊﾟｲﾛｯﾄﾗｲﾝにて溶融亜鉛めっき実験を行った。溶融亜鉛めっきﾊﾟｲﾛｯﾄﾗｲﾝでの温度履歴と雰囲気をそれぞれ Figure 2-2 および Table 2-2 に示す。NOF は COG（Coke Oven Gas、コークスを乾留した際に放出される石炭に含まれる揮発ガスを精製したもの）と空気を空燃比 0.95 で燃焼させた雰囲気（酸素:約 0.5vol%、二酸化炭素：約 10

vol%（推定)、露点：約 60℃（推定)）とし、NOF の出側温度を 650～700℃になるように調整した。ここで、二酸化炭素と露点は本実験では実測していないので COG ガス燃焼に関する過去の知見からの推定による。NOF 工程では鋼板は若干酸化し表層に鉄酸化物が生成する。また、RF は炉温を 800～850℃、雰囲気を 20vol%水素＋窒素、露点は-30℃とした。この雰囲気は鉄にとっては還元雰囲気ではあるものの Si,Mn にとっては酸化雰囲気に相当する。従って、前述の鉄酸化物は純鉄に還元されるが Si,Mn は酸化する。RF 後窒素ｶﾞｽにより 420℃まで冷却した後に Zn-0.13 mass %Al-0.03 mass %Fe の成分を有するめっき浴を用いて浴温 460℃にて溶融亜鉛めっきを行った。溶融亜鉛めっき浴での浸漬時間は５ｓとした。また、亜鉛めっきの付着量についてはｶﾞｽﾜｲﾋﾟﾝｸﾞ法により調整した結果､片面当り 70 から 200g/ m^2 へと場所によるばらつきが生じた。これは、約１ｍの切り板を連続式溶融めっきﾊﾟｲﾛｯﾄﾗｲﾝで通板した際に鋼板が振動しためによる。

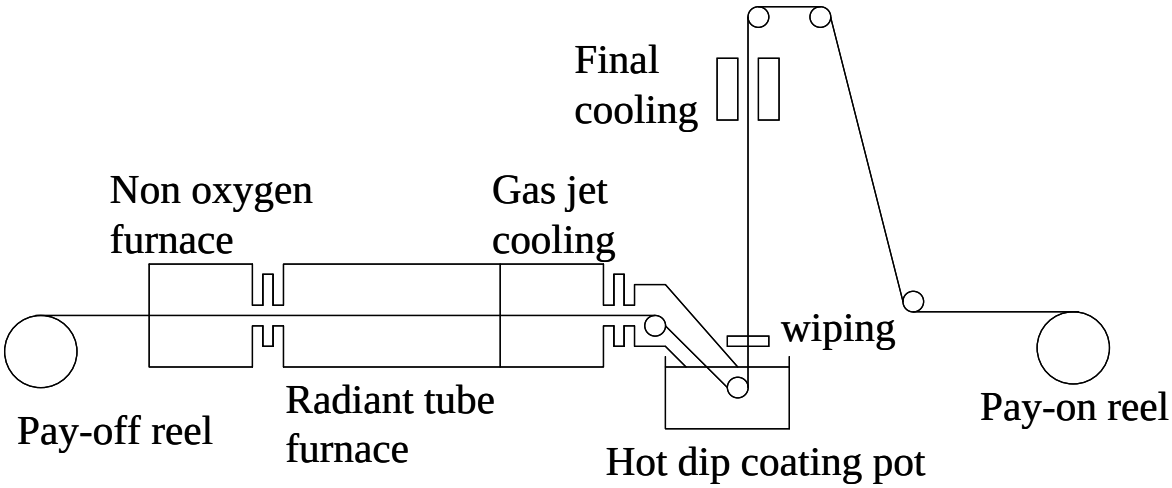


Figure 2-1　Layout of the experimental hot-dip galvanizing line

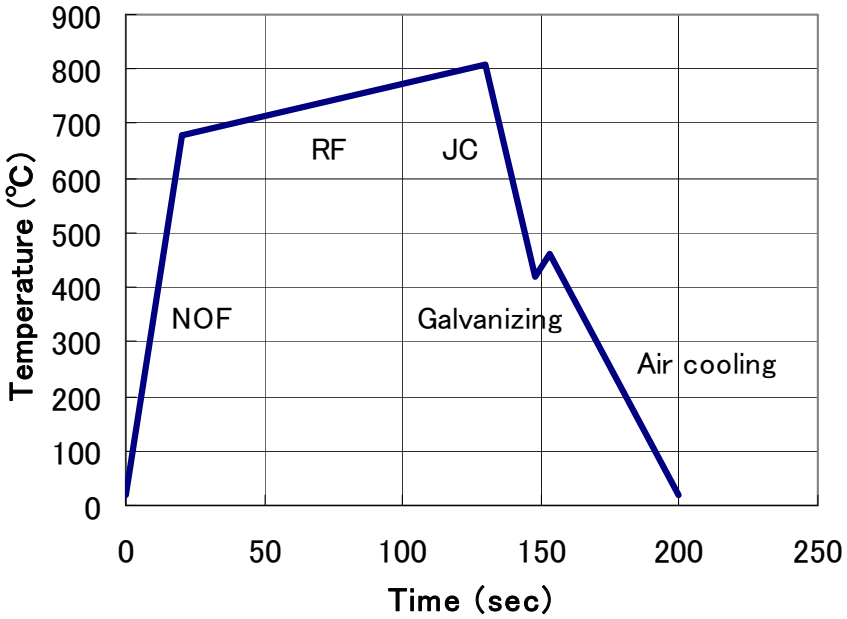


Figure 2-2　Thermal cycle of the galvanizing examination

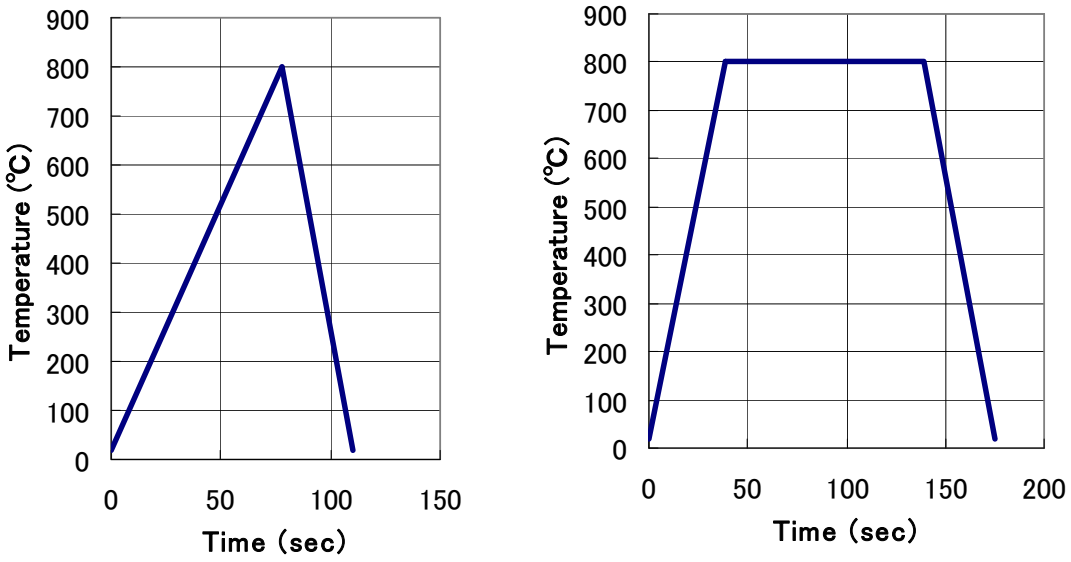
Table 2-2:Atomosphere of the test

	Galvannealing	Oxidation and deoxidation
Non oxidation furnace (NOF)	COG gas combustion atmosphere air ratio : 0.95 (O_2:0.5vol%)	0.5vol% O_2 + 10vol% CO_2 + N2 dew point : 50℃
Reduction furnace (RF)	20vol% H_2 + N_2 dew point : −30℃	15vol% H_2 + N_2 dew point : −30℃

2.3.3　酸化物分析用試料の作製方法

溶融亜鉛めっき直前の鋼板表面状態を再現することを目的に、Table 2-1 の A1,A3 の成分を有する冷延板を用いて NOF-RF ﾀｲﾌﾟに相当する酸化・還元の熱処理（真空理工製、雰囲気加熱装置）を施した。本熱処理での温度履歴と雰囲気をそれぞれ Figure 2-3 および Table 2-2 に示す。NOF 相当処理（酸化処理）は 0.5vol%酸素＋10vol%二酸化炭素＋窒素、露点は+50℃の雰囲気で 10℃/s の昇温速度で室温から 800℃まで加熱後再度室温まで冷却することで行なった。RF 相当処理（還元処理）は 15vol%水素+窒素、露点-30℃の雰囲気下で 30℃/s の昇温速度で室温から 800℃まで加熱後、800℃で 100s 間保持し、その後再度

室温まで冷却することで行なった。本実験と前述の溶融亜鉛めっき実験とは以下の４点で異なっている。１）本実験では装置の都合上２度の加熱・冷却を行っている、２）NOF 相当処理（酸化処理）での到達温度を高くすることで、RF 相当処理前の鉄酸化膜厚みおよび Si,Mn 酸化物生成を促進している、３）NOF 相当処理での雰囲気が COG 燃焼ガスではない、４）RF 相当処理での水素濃度が若干異なることである。ここで、２)の熱処理温度の違いに関しては以下の理由による。一般に NOF-RF 型の溶融亜鉛めっきでは酸化を強くした方が Si,Mn 鋼のめっき性が改善するという結果 [4] が報告されている。この場合、鋼板表面を覆う鉄酸化物の量が増大するが、併せてめっき性を阻害する Si,Mn の酸化量も増加すると考えられる。本実験では Ni,Cu 添加のめっき性改善因子として Si,Mn の酸化物形態に着目し、それをより顕著に観察することを目的として熱処理温度を変化させた。3)、4)の雰囲気は、本実験程度の違いでは酸化物挙動には影響を与えないと考えている。



(a) oxidation　　(b) de-oxidation

Figure 2-3 Thermal cycle of the oxidation and deoxidation examination

2.3.3　分析方法

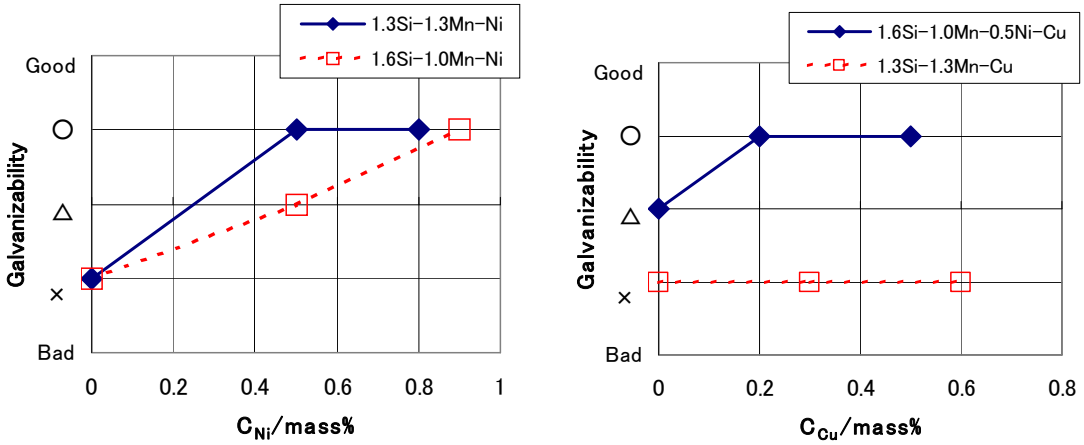
めっき濡れ性の調査は、溶融亜鉛めっき後の外観を目視で観察し、不めっきの有無にて評価した。また、合金化速度の調査は前記条件で作製した溶融亜鉛めっき鋼板を 30mm×80mm の大きさに切断した後、縦型の赤外線加熱炉で500℃で 15s 間の熱処理を行い、冷却後ﾅｲﾀｰﾙｴｯﾁﾝｸﾞを施した断面観察により合金相厚みを測定することで行った。ここで、本実験では前章 1.3.3.6 で述べた「outburst 反応」が生じた部分の厚みを合金相厚みとした。合金相厚みで合金化速度を評価したのは、溶融亜鉛めっき時の付着量のばらつきが大きい上に、合金化処理の際に溶融亜鉛めっきの一部が溶解したため、合金化速度の評価位置での溶融亜鉛めっき層の厚みが溶融亜鉛めっき実験時よりも増加していたことによる。

酸化物分析に関しては上記の NOF-RF 相当の熱処理後、鋼板断面の SEM（日立製 S-4300 特 SE）、TEM（日立製「電界放射型分析電子顕微鏡」HF-2000）観察および鋼板表面の EPMA 元素分析（日本電子製 JXA-8800RL）を行い、鋼板表面のｻﾌﾞﾐｸﾛﾝｻｲｽﾞで生成する酸化物形態の調査を行った。TEM 観察用の試験片は、集束ｲｵﾝﾋﾞｰﾑ法（FIB）（日立製 FB-2000A）により約 100nm の厚さの断面観察試料を作製することで行った。

2.3　実験結果

2.3.1　Ni,Cu添加による溶融亜鉛めっき濡れ性の変化

Ni,Cu 濃度を変化させた各試料について溶融亜鉛めっき後の外観評価を各 Ni,Cu 濃度に対して行った結果を Figure 2-4 に示す。ここで、濡れ性は目視で【○：不めっき無し】、【△：若干不めっき有り（125 個/m² 未満（１０個/ｻﾝﾌﾟﾙ未満））】、【×：不めっき多数（125 個/m² 以上（１０個/ｻﾝﾌﾟﾙ以上））】という評価を行なった。同図から Si,Mn 鋼への Ni 添加、あるいは、Ni 添加鋼に更に Cu を添加することで溶融亜鉛めっき濡れ性が改善することがわかる。しかしながら、Si,Mn 鋼への Cu 単独添加では溶融亜鉛めっき濡れ性の改善効果は見られなかった。また、溶融亜鉛めっき濡れ性改善に必要な Ni,Cu 添加量は高 Si 鋼ほど増加する。

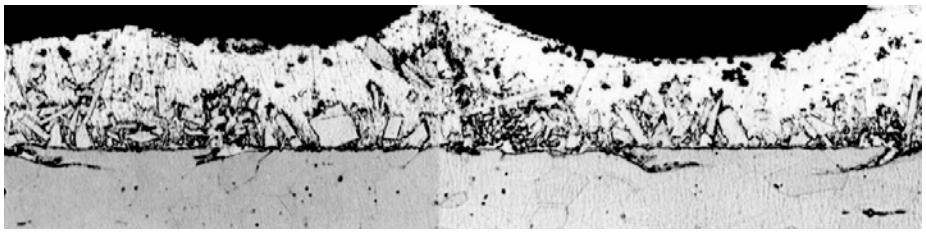


(a) Ni addition　　(b) Cu addition

Figure 2-4　Relationship between Ni and Cu content of steel and galvanisability

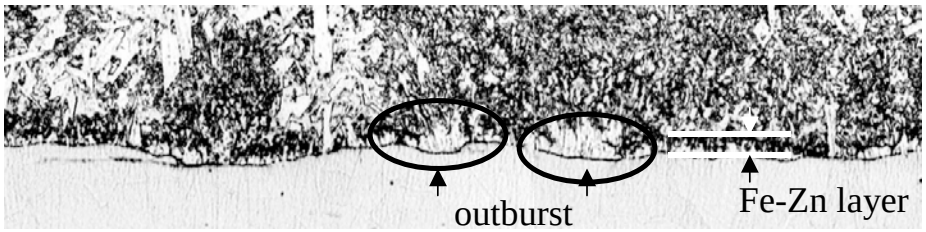
2.3.2　Ni,Cu添加による合金化速度の変化

Figure 2-5 に、B-1 鋼（1.6%Si-1.0%Mn 鋼）と B-3 鋼（1.6%Si-1.0%Mn 鋼）を溶融亜鉛めっき後に 500℃で 15s 熱処理を施した後のﾅｲﾀｰﾙｴｯﾁﾝｸﾞ後の断面光学顕微鏡写真を示す。ここで、めっき層の厚みが溶融亜鉛めっき時よりも厚くなっているのは、前述のように実験上の問題から合金化処理時に溶融亜鉛めっきが一部溶解し垂れたためである。同図から、Si,Mn 鋼は outburst 反応が見られておらず、ほとんど合金化反応が進行していないが、Ni 添加鋼は黒丸部で outburst 反応が見られており、outburst 反応による合金層が平均で約 3 μm 形成している。以上の結果から、Si、Mn 鋼への Ni 添加により合金化反応が促進されていることがわかる。Figure 2-6 に各試料について 500℃で 15s 熱処理を施した後の合金層の厚みの測定結果を示す。ここで、1.3 mass %Si-1.3 mass %Mn 鋼を基本組成として Cu 添加を施した鋼については、Figure 2-4 に示したように、溶融亜鉛めっき濡れ性の改善効果が見られなかったことから合金化実験は行わなかった。同図から、Ni 添加、Ni,Cu 添加により合金層厚みが厚くなっていること、つまり、合金化速度が速くなっていることがわかる。また、Si 含有量が高いほど同じ Ni 添加量でも合金化速度は遅いことが認められる。



(a) 1.6mass%Si-1.0mass%Mn

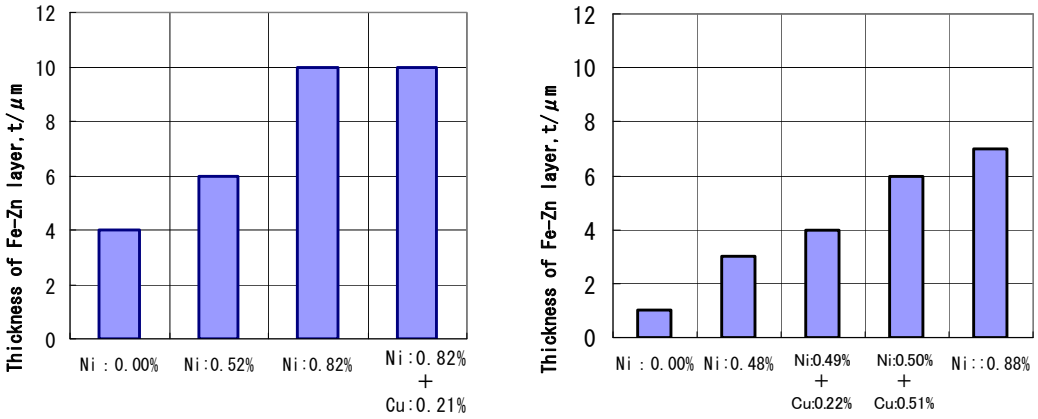
20 μm



(b) 1.6mass%Si-1.0mass%Mn-0.88mass%Ni

20 μm

Figure 2-5　Cross-sectional optical micrographs of coating layer



(a) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn -Ni-Cu(mass%)

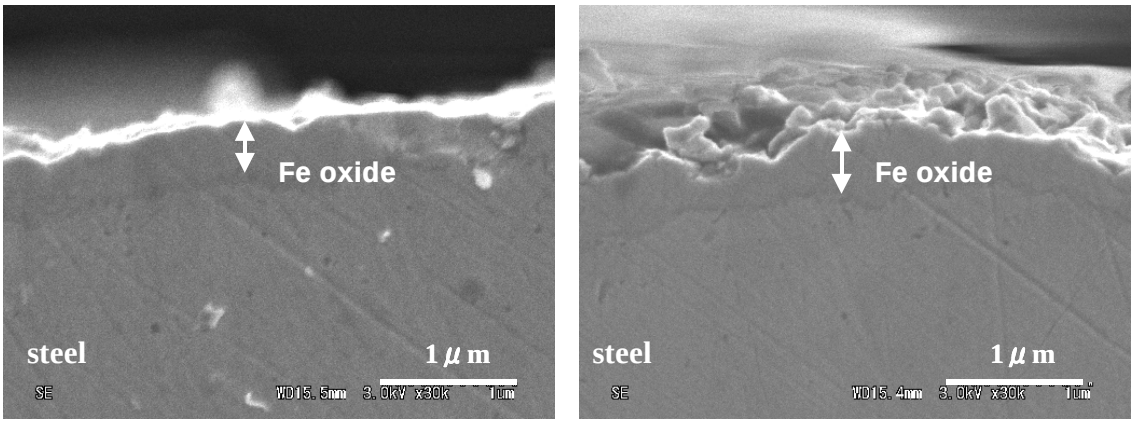
(b) 1.6mass%Si-1.0mass%Mn -Ni-Cu (mass%)

Figure 2-6 Thickness of Fe-Zn layer in galvannealing coating

2.3..3　Ni,Cu添加による酸化物形態の変化

以上の結果から、Si,Mn 鋼に Ni,Cu を添加することで溶融亜鉛めっき時の濡れ性が改善されるとともに合金化速度が速くなることがわかる。この原因として溶融亜鉛めっき前の焼鈍時に鋼板表面に生成する酸化物の形態変化が考えられる。そこで、A-1 鋼（1.3 mass %Si-1.3 mass %Mn 鋼）と A-4 鋼（1.3 mass %Si-1.3 mass %Mn-0.8 mass %Ni-0.2 mass %Cu 鋼）について表面近傍の酸化物の形態を詳細に検討した。

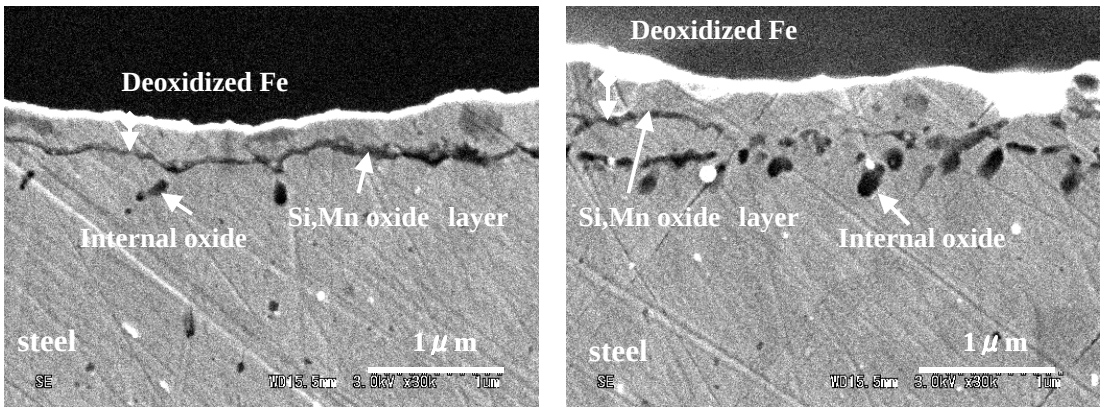
Figure 2-7 に Si,Mn 鋼と Ni,Cu 添加鋼の NOF 相当焼鈍後の断面 SEM 写真を示す。Si,Mn 鋼、Ni,Cu 添加鋼ともに鋼板表面に鉄酸化物が観察される。ここで鉄酸化物と記載したのは後述の TEM 写真（Figure 2-9、Figure 2-10 参照）で本酸化実験時に鉄酸化物に該当する部分には酸化・還元後には鉄以外が検出されなかったことによる。また、Figure 2-7 より鉄酸化物と鋼板との界面に Si,Mn などの酸化物は本観察範囲では観察されないことがわかる。



(a) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn (b) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn -0.8mass%Ni-0.2mass%Cu

Figure 2-7 SEM images of the cross sections of NOF annealed surfaces

Figure 2-8 に Si,Mn 鋼と Ni,Cu 添加鋼の NOF-RF 相当焼鈍後の断面 SEM 写真を示す。また、Figure 2-9 および Figure 2-10 に Si,Mn 鋼と Ni,Cu 添加鋼の断面 TEM 写真を示す。ここで、図中には a～e の各位置について、EDX にて行った成分分析結果も併せて示す。EDX 分析結果から、a ,c は鉄、b ,d は Si,Mn 酸化物、e は Si 酸化物であることがわかった。これらの図から Si,Mn 鋼では鋼板と酸化・還元処理で形成された鉄酸化物の還元層との間に鋼板表面を覆うよ



(a) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn (b) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn -0.8mass%Ni-0.2mass%Cu

Figure 2-8 SEM images of the cross sections of NOF-RF annealed surfaces

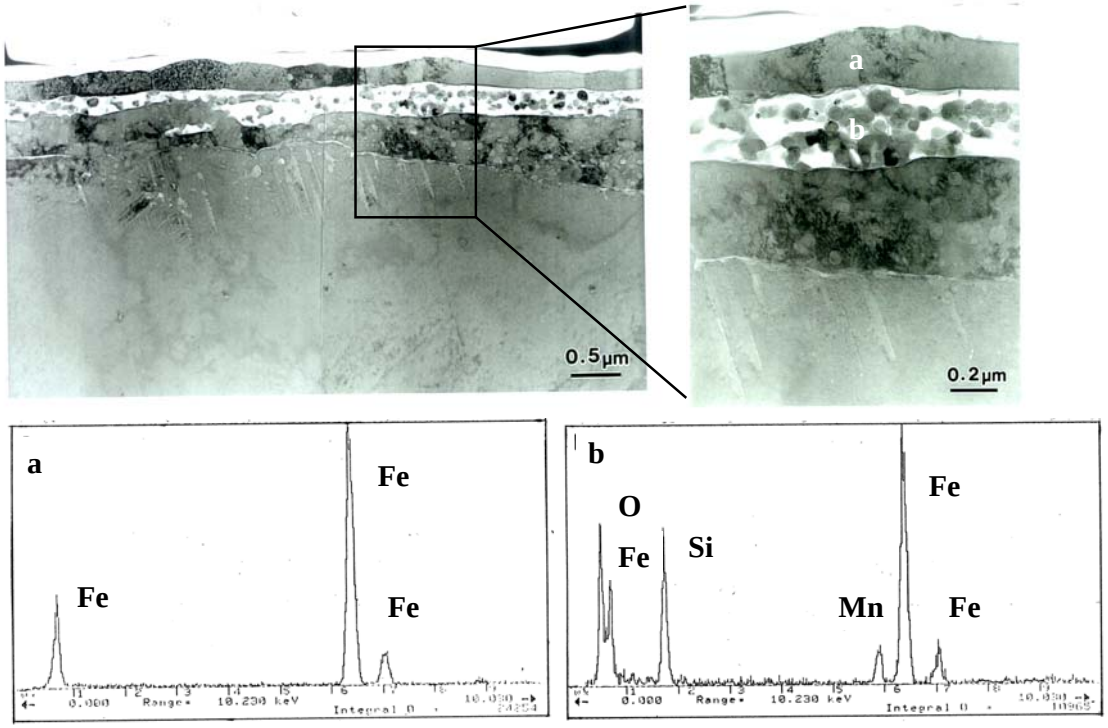


Figure 2-9 TEM images of the cross sections of NOF-RF annealed 1.3 mass%Si-1.3mass%Mn steel

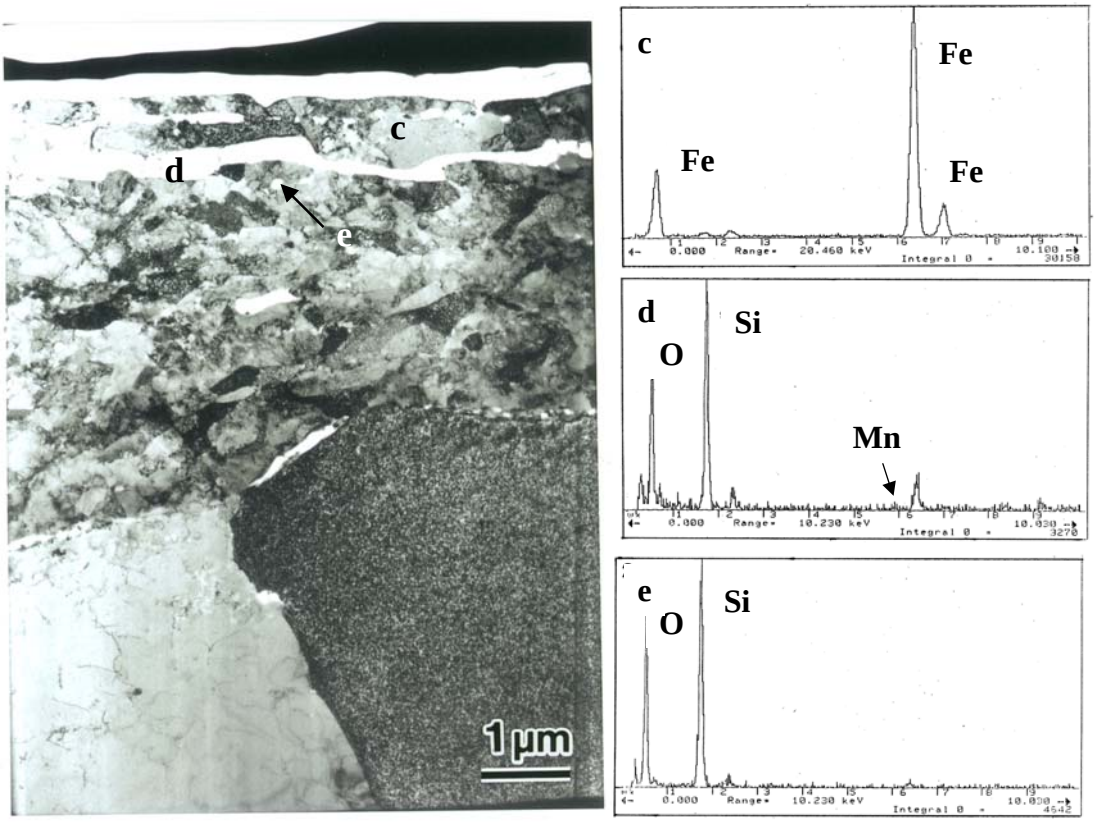
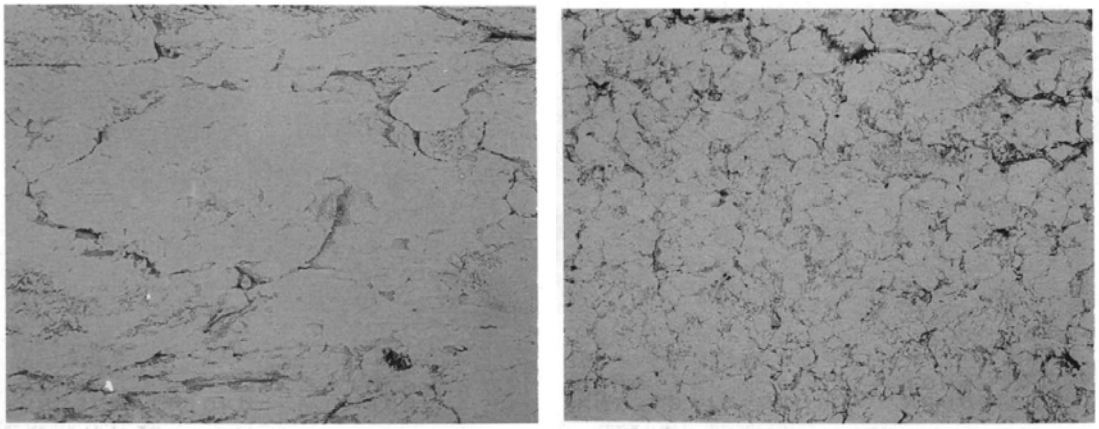


Figure 2-10 TEM images of the cross sections of NOF-RF annealed 1.3mass%Si-1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.2mas s%Cu steel

うにｻﾌﾞﾐｸﾛﾝ厚みの膜状の Si,Mn 酸化物が生成していることがわかる。Ni,Cu 添加鋼においても Si,Mn 鋼と同じように鋼板と鉄酸化物の還元層との間に Si,Mn 酸化物が生成しているが、Si,Mn 酸化物が分断している部分もあり、Si,Mn 鋼とは異なる形態をしている傾向が見られる。また、Ni,Cu 添加鋼では鋼内部にｻﾌﾞﾐｸﾛﾝｻｲｽﾞの球状の Si 酸化物（内部酸化物）の量が Si,Mn 鋼よりも多く観察されている。

Figure 2-11 に Si,Mn 鋼と Ni,Cu 添加鋼について酸化・還元焼鈍後の鋼板表面の SEM 観察結果を示す。同図より酸化・還元後の鋼板表面の酸化物形態として、Si,Mn 鋼は不均一に酸化しているのに対して、Ni,Cu 添加鋼は 10~20μm の網目上に酸化していることがわかる。



(a) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn　　(b) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn -0.8mass%Ni-0.2mass%Cu

25μm

Figure 2-11 SEM images of NOF-RF annealed samples

Figure 2-12 にそれぞれ Si,Mn 鋼と Ni,Cu 添加鋼について鋼板表層からの O,Si,Mn の EPMA による測定結果を示す。それぞれの EPMA 分布の下の部分に元素濃度分布も併せて示す。白→ﾋﾟﾝｸ→赤→黄色→緑→水色→青→灰色→黒色の順で濃度が低くなっている。ここで、元素濃度分布の横軸は強度、縦軸はその強度の測定点の数を示し、600μm×600μm の範囲を 1 μm 間隔で測定を行っている。また、Figure 2-13 および Figure 2-14 にそれぞれ Si,Mn 鋼と Ni,Cu 添加鋼について表面酸化物の周囲を EPMA で元素分析を行った結果を示す。それぞれの図の右には、各元素の色と強度の関係も併せて示すが、Figure 2-12 と同様に白→ﾋﾟﾝｸ→赤→黄色→緑→水色→青→灰色→黒色の順で濃度が低くなっている。ここで、EPMA による鋼板表面からの深さ方向の測定範囲は測定時の加速電圧（15kV）から厚さ方向約 1.0μm までに相当している。これらの図から、Si,Mn 鋼および Ni,Cu 添加鋼ともに O,Si,Mn はほぼ同一の位置に存在している傾向が見られている。つまり、この部分は Si,Mn 酸化物と考えられる。また、Ni,Cu 添加鋼の方が Si,Mn 鋼よりも鋼板表面約 1 μm の範囲での O,Si,Mn 濃度が低い。これは、Si,Mn 酸化物の生成量が減少していることを示している。さらに、Ni,Cu 添加鋼では Si,Mn 鋼に比較して鋼板表層 1 μm の範囲の Mn 濃度が大幅に減少している。また、Ni,Cu に関しては、Figure 2-14 から O,Si,Mn

の位置の近傍に存在していることがわかるが、本実験からは明確な存在位置を同定することはできなかった。

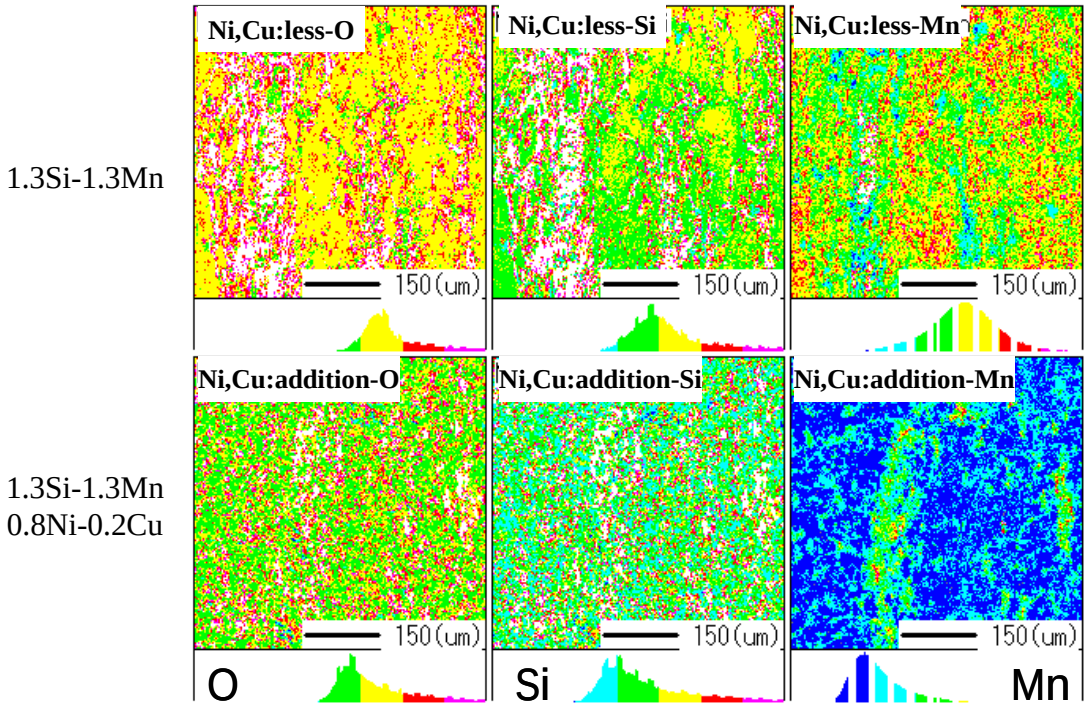


Figure 2-12 EPMA mapping of NOF-RF annealed samples

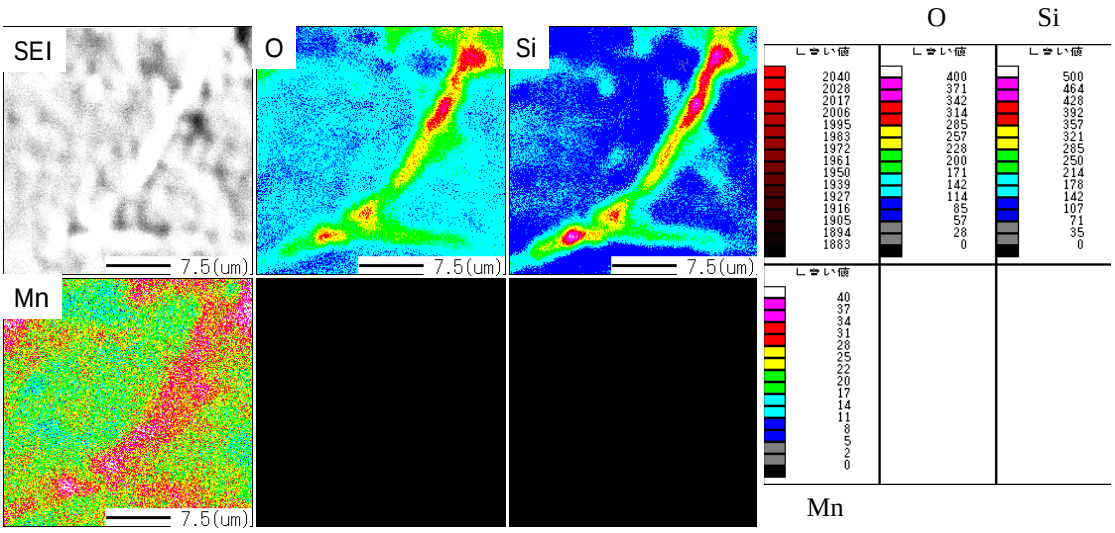


Figure 2-13 EPMA mapping of NOF-RF annealed 1.3 mass%Si-1.3mass%Mn steel

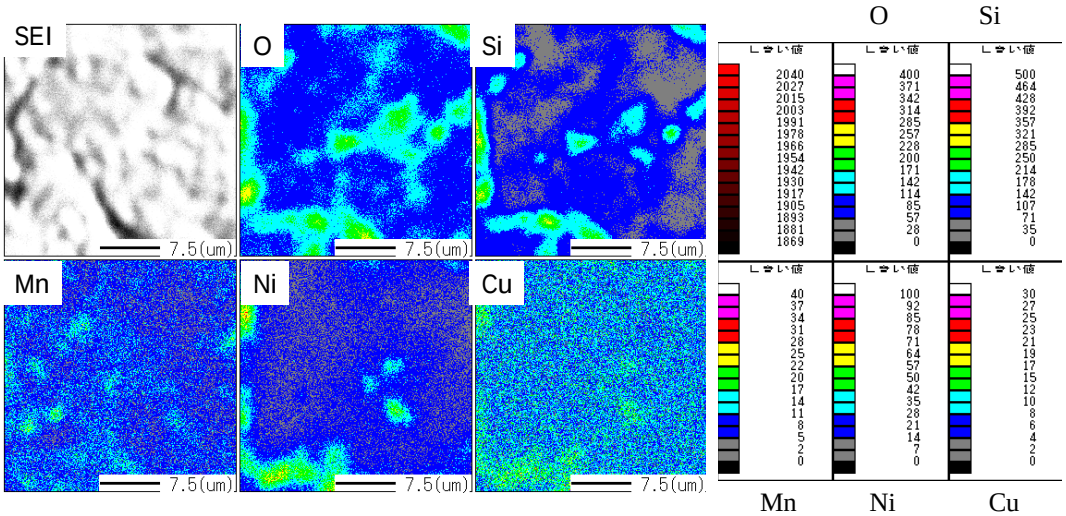


Figure 2-14 EPMA mapping of NOF-RF annealed 1.3mass%Si -1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.2mass%Cu steel

2.4　考察

本実験結果から、Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し、また、溶融亜鉛めっき後の合金化速度が促進されることがわかった。また、Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により酸化・還元後の酸化物に関して以下の違いが見られることがわかった。

（１）断面観察結果から Ni,Cu 添加により酸化・還元後の Si,Mn 酸化物が分断化している部分が観察され、また、内部酸化が促進されるなど酸化物形態が異なる傾向が見られる（Figure 2-8, 2-9, 2-10）。

（２）酸化・還元後の鋼板表面の酸化物形態として、Si,Mn 鋼は不均一に酸化しているのに対して、Ni,Cu 添加鋼は 10~20μm の網目状に酸化している。これは、両者とも粒界酸化と考えられるが、Ni,Cu 添加鋼の方がより粒界酸化の程度が大きいためである（Figure 2-11, 2-12）

（３）酸化・還元後の鋼板表面の Si,Mn 酸化物量は Ni,Cu 添加により減少する（Figure 2-12）。

上記に加えて、Ni,Cu 添加鋼では鋼板と鉄酸化物と還元層との間に見られる Si,Mn 酸化物の構造が異なる可能性が Mn 濃度分析結果から考えられるが、本実験の範囲内では明確にすることができなかった。さらに、Ni,Cu の存在位置については、Figure.2-14 に示すように鋼板と鉄酸化物と還元層との間に見られる Si,Mn 酸化物の周囲に存在することを示唆する結果は得られたが明確な存在位置の同定はできなかった。Ni 含有鋼の高温酸化実験での報告[1)]によると、Ni は Fe,Si,Mn よりも難酸化性のため酸化物中ではなく酸化物の周囲に存在することが知られている。この知見から、本実験での Ni、Cu も還元鉄層直下の Si,Mn 酸化物の周囲に存在していると推定される。

上記の結果から推定される Si,Mn 鋼の溶融亜鉛めっき性改善に及ぼす Ni,Cu 添加効果の推定機構の模式図を Figure 2-15 に示す。NOF（酸化）後は Si、Mn 鋼と Ni,Cu 添加鋼の間では差は見られず、両者とも鋼板の上に鉄酸化物が生成している。RF（還元）後は Si,Mn 鋼と Ni,Cu 添加鋼ともに前述の鉄酸化物は還元されるが、還元された鉄酸化物と鋼板との界面での酸化物量が Ni,Cu 添加に

より減少し、かつ、酸化物形態も以下の点で異なる。Si,Mn 鋼では還元された鉄酸化物と鋼板との界面に膜状の Si,Mn 酸化物が形成される。それに対し、Ni,Cu 添加鋼では a) 還元された鉄酸化物と鋼板との界面の Si,Mn 酸化物が断続的に生成する傾向が見られる、b)粒界酸化が促進される、c)内部酸化物成形が促進される、点で Si,Mn 鋼とは異なる。

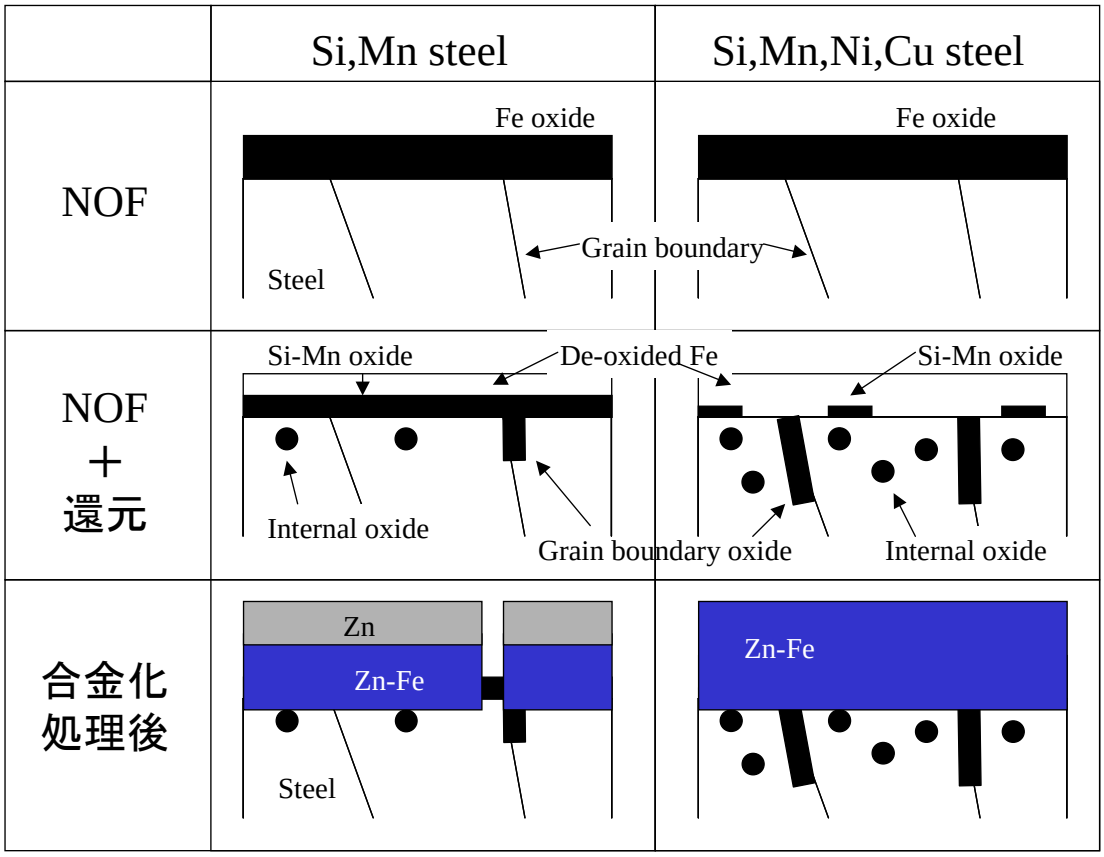


Figure 2-15 Mechanism of improvement in galvanizability by Ni and Cu addition

溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度には鋼板と溶融亜鉛めっきとの間に生成する Si,Mn 酸化物が影響することが知られており、酸化物の存在により溶融亜鉛めっきの濡れ性および合金化反応が遅れることが報告されている [5,6]。Figure.2-8～Figure.2-10 から本実験の場合、Si,Mn 鋼、Ni,Cu 添加鋼ともに鋼板最表層に鉄酸化物の還元層が約 0.2μm 存在している。これは前述のように酸化を促進させた実験の結果であるので、溶融亜鉛めっき実験時のめっき直前の鉄酸化物の還元層厚みは 0.2μm より薄くなっていると推定されるが、Ni,Cu 添加によるめっき濡れ性の改善効果には鋼板最表層の鉄酸化物の還元層の厚みなどの影響も考えられる。しかしながら、本実験の範囲内では Ni,Cu 添加により鉄酸化物の還元層の直下の Si,Mn 酸化物の形態の変化は観察されたが、鉄酸化物の還元層の違いは明確にできなかった。一方、合金化反応は鋼中表層の鉄と溶融亜鉛めっき中との亜鉛との間で生じるため、鋼板最表面に加え表面から 1μm 程度までの領域の影響が大きいことが知られている。つまり、鋼板最表層の鉄酸化物の還元層に加え、鉄酸化物の還元層の直下の Si,Mn 酸化物が合金化反応に影響すると考えられる。これらの知見を本実験結果に当てはめて考えると以下のようになる。Si,Mn 鋼では、還元鉄層の直下に連続的に Si,Mn 酸化物が生成するために、Si,Mn 酸化物層の上に還元鉄層があるのにもかかわらず、溶融亜鉛めっき濡れ性を劣化させると同時に、特に合金化速度を遅延させる。それに対して、前述のように Ni,Cu 添加鋼は、還元鉄直下の Si,Mn 酸化物量が減少し、かつ、断続的に生成する傾向を示す。併せて、粒界酸化、内部酸化が促進する。つまり、Ni,Cu 添加により Si,Mn 鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度を遅延させる Si,Mn 酸化物量を減少させ、かつ、Si,Mn 酸化物形態も変化させる。その結果、Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっき濡れ性が向上し、合金化速度が促進したと考えられる。

Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により、Si,Mn 酸化物が分断化すると同時に内部酸化、粒界酸化が促進している傾向が見られるが、Wagner によると、仮想合金系 A-B（ここで A : 貴金属、B : 卑金属）において B 酸化物の容積割合 g=f(Vox/Vm) がある限界値 g*に到達するとき、外部酸化から内部酸化への変化が起こることが知られている [7,8]。ここで、Vox：酸化物の体積、Vm：金属の体積である。従

って、内部酸化に遷移する基準は Fick の第二法則から次式のように与えられる。

$$N_B^{(0)} < \left[\frac{\pi g^*}{\upsilon} N_O^{(S)} \frac{D_O V_m}{D_B V_{OX}} \right]^{1/2} \qquad \cdots\cdots \quad (1)$$

ここで、$N_B^{(0)}$: B元素含有量

$N_O^{(S)}$: 雰囲気中酸素濃度、D : 拡散速度

V : 容積、g^*: 酸化物容積割合の限界値

(1)式から、酸素の内方拡散を促進させる条件、例えば、低い $N_O^{(S)}$（すなわち低 P_{O2}）や、B の拡散速度を低下させることで内部酸化がしやすくなる。上記のことを本実験に当てはめると、ａ）Ni,Cu 添加により O の拡散速度の増加、ｂ）Ni,Cu 添加による Si の拡散速度の低下、ｄ）Ni,Cu 添加により g*（酸化物容積割合の限界値）が低くなったことが考えられる。調査した範囲では、Si,O の拡散速度に及ぼす Ni,Cu 添加の影響についての知見がないこともあり、Ni,Cu 添加効果の明確な原因は本実験範囲ではわからないが、Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により上記の現象が生じた結果、酸化物形態が変化し溶融亜鉛めっき時の濡れ性が改善し、合金化速度が向上したものと推定される。Ni,Cu 添加の機構解明は今後の課題と考えており、更なる研究が行われることが期待される。

本実験結果で鋼中の Si 量が高くなると同じ Ni,Cu 添加量でも溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度の改善効果が小さくなる結果が得られたのは、溶融亜鉛めっき濡れ性、合金化速度に影響を与える還元鉄層の直下に生成する Si,Mn 酸化物量が鋼中 Si が増えた分だけ増加したためであると考えられる。

2.5　結論

本章では、NOF 方式での Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっき性と溶融亜鉛めっき前の焼鈍時の酸化物形態について調査した。結果をまとめると以下のとおりである。

（１）Si,Mn 鋼への Ni 添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し不めっきが抑制される。さらに、溶融亜鉛めっき後の合金化反応が促進される。

（２）Si,Mn 鋼への Ni,Cu 複合添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し合金化反応が促進される。

（３）Si,Mn 鋼への Cu 単独添加では溶融亜鉛の濡れ性向上効果は見られない。

（４）Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度の改善効果は鋼中 Si 濃度が高くなると小さくなる。

（５）Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっき前の焼鈍時に還元鉄層の直下に生成する Si,Mn 酸化物量が減少するとともに Si,Mn 酸化物が分断化されて存在するなどの形態変化が生ずる。これらが、Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっきの濡れ性向上および合金化反応促進の要因と考えられる。

2.6　参考文献

1) T.Fukagawa K.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa : Tetsu-to-Hagane 82(1996)　P63

2) Y.Takada, J.Maki and M.Suehiro : CAMP-ISIJ,16(2003),1504

3) Y.Takada, J.Maki, M.Suehiro and M.Sugiyama : CAMP- ISIJ,17(2004),416

4) J.Maki : private report

5) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya : Tetsu-to-Hagane,　68(1982),665

6) N.Fujibayashi, Y.Tobiyama and K.Kyono : Zairyo to Puroseu,10(1997),609

7) C.Z.Wagner : Elektrochem,63(1959),772

8) 西田恵三、成田敏夫共訳：金属の高温酸化入門　丸善(1988),106

第 3 章　All 還元焼鈍プロセスでの Si,Mn,Al 含有鋼板の溶融亜鉛めっき性および酸化物の形態に及ぼす鋼中 Ni,Cu 添加の影響

3.1　緒言

前章では1 mass %以上のSi,Mnを含有する鋼の溶融亜鉛めっき性を向上させるために、NOF（無酸化炉）方式を活用した上に更に鋼中に Ni,Cu を添加することで電気めっき処理などの工程付加などを行なわずに溶融亜鉛めっき性を改善できることを報告した[1,2,3]。

溶融亜鉛めっき前の焼鈍には、前章で検討した NOF 方式と All-RTF（ラジアントチューブ加熱）方式があり、1.3 項に記載したように最近では All-RTF 方式が主流である。ただし、1.3 項および 1.4 項に記載したように All-RTF 方式は NOF 方式よりも Si,Mn 鋼の溶融亜鉛めっきには不利である。そこで、All-RTF 方式に対して前章よりも Si 含有量を減らした Si,Al,Mn 鋼に及ぼす Ni,Cu 添加の影響の研究を行った。ここで、Al を選択したのは 1.2 項および 1.6 項に記載したように Al は機械的性質を向上させること、Si よりも溶融亜鉛めっき性低下への影響が少ないことが報告されているためである[4,5]。また、Al は Si,Mn と同様に Fe よりも酸素との親和力が大きいことが知られている。本研究で実験を行った焼鈍雰囲気は Fe にとっては還元雰囲気となるが、Si,Al,Mn にとっては酸化雰囲気に相当する。その結果、All-RTF 方式でも Si,Al,Mn 鋼に Ni,Cu 添加を行うことで溶融亜鉛めっき性が向上することを見出した。

本章では、All-RTF 方式の場合において Si,Al,Mn 鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性と合金化速度への Ni,Cu 添加の影響を検討した結果について述べる[6]。

3.2　実験方法

3.2.1　試料

実験に用いた試料の化学成分を Table 3-1 に示す。1.2mass%Si-0.3mass%Al-1.0mass%Mn 鋼を基本組成として Ni,Cu 添加を施した鋼（A～E 鋼）、Si を減らして Al を添加した 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn 鋼を基本組成として Ni,Cu 添加を施した鋼（F～H 鋼）および Al を更に添加した 0.7mass%Si-1.2mass%Al-1.3mass%Mn 鋼に Ni,Cu 添加を施した鋼（I 鋼）を真空溶解炉で溶製し、熱延（加熱温度:1230℃、熱延最終温度:900℃、巻取り相当処理温度:650℃）、冷延（2.3mm→0.8mm）を施すことで幅 50mm×長さ 100mm の溶融亜鉛めっき実験に用いる試験片とした。巻取り相当処理は 650℃の炉内で一時間保持後に炉冷することで行った。ここで、Table 3-1 は上記で作製した試験片の成分分析の結果を示しているが、Si は狙い成分と実績が最大で 0.14mass%ずれた。また、本研究では Ni と Cu を同時に添加したが、これは前章で得られた１）Ni 添加により濡れ性および合金化速度が向上する、２）Ni,Cu 複合添加で合金化速度が向上する、３）Cu 単独添加では濡れ性向上効果は見られない、という知見に基づいてより少ない添加量で溶融亜鉛めっき性の改善効果が得ることを目的に Ni に加えて Cu も添加した。

Table 3-1 Chemical composition s　of tested steel sheets (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cu
A	0.10	1.23	1.02	0.009	0.002	0.32	0.02	0.03
B	0.09	1.13	1.02	0.010	0.002	0.29	0.50	0.50
C	0.09	1.13	1.01	0.010	0.002	0.29	1.01	0.50
D	0.09	1.14	1.01	0.010	0.002	0.29	1.52	0.50
E	0.09	1.16	0.99	0.010	0.002	0.29	2.00	0.50
F	0.12	0.60	1.31	0.010	0.002	0.59	0.02	0.02
G	0.13	0.65	1.32	0.010	0.002	0.57	0.40	0.31
H	0.12	0.70	1.31	0.010	0.001	0.57	0.80	0.62
I	0.13	0.74	1.32	0.010	0.001	1.15	0.79	0.62

3.2.2　溶融亜鉛めっき実験

上記で作製した試験片を昇温速度 5℃/s、800℃において 100s 保持に焼鈍した後に 5℃/s で冷却後に Zn-0.11%Al（有効 Al＝浴中 Al mass%－浴中 Fe mass%）浴で溶融亜鉛めっきを施した。焼鈍時の雰囲気は水素 5%、酸素 10ppm、露点 -40℃、溶融亜鉛めっき浴の温度は 460℃、浸漬時間は 3 s とした。ここで、亜鉛めっきの付着量はｶﾞｽﾜｲﾋﾟﾝｸﾞ法により調整したが、片面当り 50 から 100g/ m^2 へとばらつきが生じた。めっき濡れ性の調査は、溶融亜鉛めっき後の外観を目視で観察し不めっきの有無にて評価した。合金化処理は溶融亜鉛めっき後に 10℃/s にて 480℃～560℃まで加熱し、30s 間保持して行った。めっき層の成分分析から Fe 反応量（=Zn 目付け量×Fe%）を算出し合金化の程度を評価した。ここで、Fe 反応量で合金化速度を評価したのは、前述のように溶融亜鉛めっき時の付着量にばらつきが見られたためである。

3.3.3　分析方法

溶融亜鉛めっきのままで合金化処理を施さない素材を用いて FIB（日立製 FB-2000A）により断面の薄膜試料を作製し TEM 観察および EDX 分析を行った（日立製「電界放射型分析電子顕微鏡」HF-2000）。また、めっき層を発煙硝酸で除去した後に鋼板表面の EPMA 元素ﾏｯﾋﾟﾝｸﾞ分析（日本電子製 JXA-8800RL）を行った。

3.3　実験結果

3.3.1　Ni,Cu添加による溶融亜鉛めっき濡れ性の変化

Figure 3-1 に 1.2mass%Si-0.3mass%Al-1.0mass%Mn-Ni,Cu 鋼、0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-Ni,Cu 鋼について溶融亜鉛めっき後の外観評価に及ぼす Ni 濃度依存性を示す。ここで、濡れ性は目視で【○：不めっき無し】、【△：若干不めっき有り（500 個/m² 以下（2 個/ｻﾝﾌﾟﾙ以下））】、【×：不めっき多数（501 個/m² 以上（3 個/ｻﾝﾌﾟﾙ以上））】で評価を実施した。同図から Si,Al,Mn 鋼に Ni,Cu 添加を行うことで溶融亜鉛めっき濡れ性が改善することがわかる。

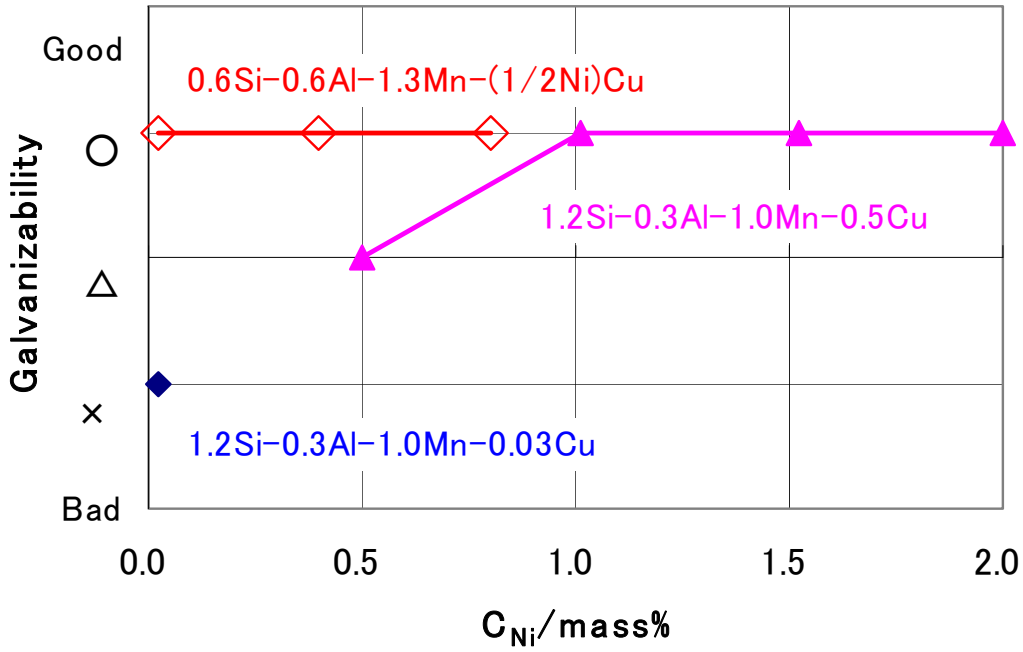


Figure 3-1　Relationship between Ni and Cu content of steel and galvanizability

3.3.2　Ni,Cu添加による合金化速度の変化

Figure 3-2 に 1.2mass%Si-0.3mass%Al-1.0mass%Mn-Ni,Cu 鋼（A～E 鋼）、0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-Ni,Cu 鋼（F～H 鋼）に関して溶融亜鉛めっきと 510℃で 30 s 間の合金化処理を施した試料についてめっき層の成分分析から算出した Fe 反応量（=Zn 目付け量×Fe%）に及ぼす Ni 濃度依存性を調査した結果を示す。本研究の範囲内では 1.2mass%Si-0.3mass%Al-1.0mass%Mn-0.5mass%Cu 鋼の場合、Ni 濃度が 1.5mass%までは合金化速度はほとんど変化しないが、1.5mass%から 2.0mass%に更に Ni 添加量を増加させることで合金化速度が向上した。また、0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass% Mn 鋼の場合、少量の Ni,Cu 添加量から合金化速度の改善効果が得られた。

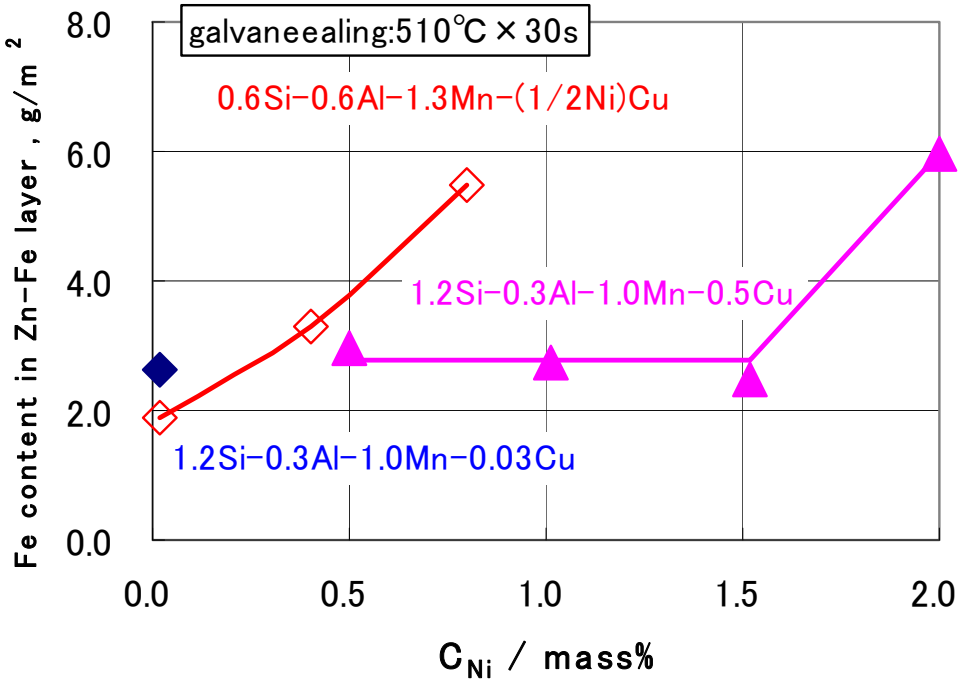


Figure 3-2　Relationship between Ni and Cu content of steel and Fe content in Zn-Fe layer

Figure 3-3 に 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn 鋼を基本組成として Ni,Cu 添加を施した鋼（F～H 鋼）および 0.7mass%Si-1.2mass%Al-

1.3mass%Mn 鋼に Ni,Cu 添加を施した鋼（I 鋼）について溶融亜鉛めっきと480℃で 30 s 間の合金化処理を施した試料についてめっき層の成分分析から算出した Fe 反応量（=Zn 目付け量×Fe%）の結果を示す。Ni,Cu 添加を行うことで合金化が促進されるが、Al 添加量を 0.6mass%から 1.2mass%に増量すると合金化速度は抑制されることがわかる。

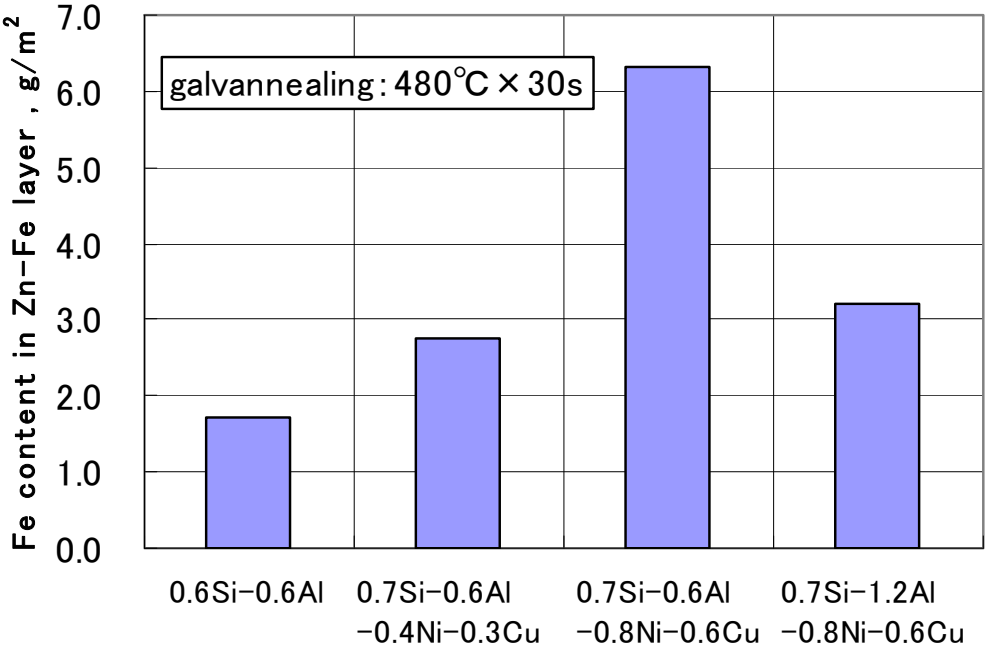


Figure 3-3 Relationship between Ni,Cu and Al and Fe content in Zn-Fe layer

Ni,Cu 添加による合金化速度への影響をより詳細に調査するために 0.6massss%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-Ni,Cu 鋼について Fe 反応量に及ぼす合金化温度の影響を調査した結果を Figure 3-4 に示す。本実験結果から、0.6mass%Si-0.6mass%Al 鋼への Ni,Cu 添加により合金化速度が向上し、0.8mass%Ni,0.6mass%Cu 添加の場合は 30s 間加熱の場合、合金化温度 480℃で Fe 反応量が飽和する。Fe 反応量で比較すると Ni,Cu 無添加の場合の 540℃合金化処理よりも 0.8mass%Ni,0.6mass%Cu 添加の 480℃合金化処理のほうが Fe 反応量が多い結果となっている。

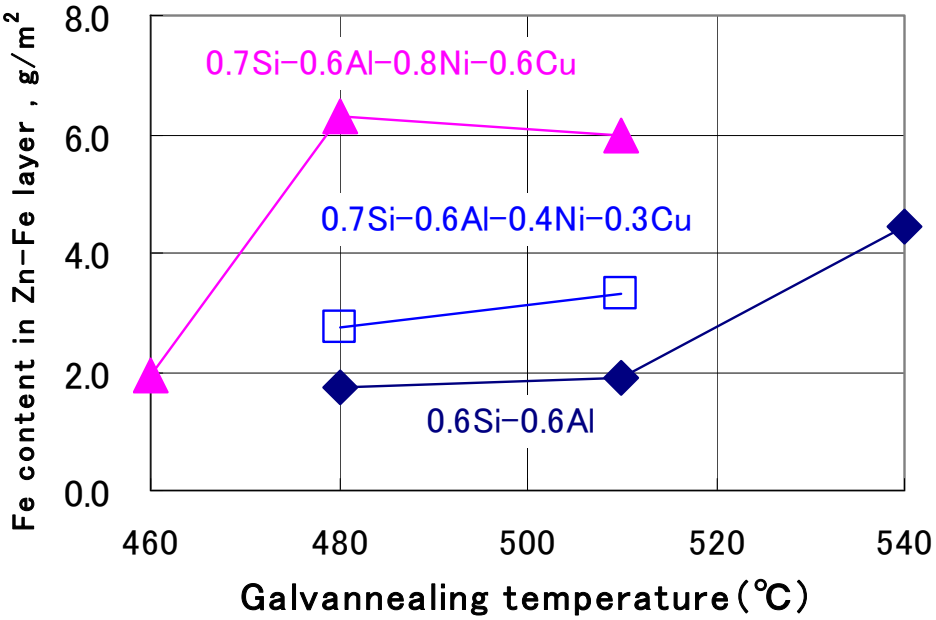


Figure 3-4　Relationship between galvannealing temperature and Fe content in Zn-Fe layer

3.3.3　Ni,Cu添加による酸化物形態の変化

以上の結果から、Si,Al,Mn 鋼に Ni,Cu を添加することで溶融亜鉛めっき濡れ性と溶融亜鉛めっき時の合金化速度が向上することがわかった。この原因として前章でも考察したように溶融亜鉛めっき前の焼鈍時に鋼板表面に生成する酸化物の形態が Ni,Cu 添加により変化したことが考えられる。そこで、F 鋼（0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn 鋼）と H 鋼（0.7mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.4mass%Cu）について溶融亜鉛めっきのままで合金化処理を施さない素材を作製し表層部の詳細分析を行った。

Figure 3-5 および Figure 3-6 にそれぞれ F 鋼と H 鋼のめっき層と鋼板表層部の界面の断面 TEM 観察結果を示す。Ni,Cu 無添加材（F 鋼）は Si-Al-Mn 系の酸化物（Figure 3-5 における a,d）がほぼ連続的に鋼板表面に存在していることがわかる。それに対し、Ni,Cu 添加材（H 鋼）は表面の酸化物（Figure 3-6 に

おける a、b）が分断化し、表面酸化物がない部分ができる一方で、Si-Al-Mn 系の内部酸化（Figure 3-6 における d,e）が促進されていることがわかる。また、Ni,Cu 無添加材（F 鋼）では鋼板と溶融亜鉛めっきの界面はほぼ表面酸化物に覆われ Fe-Al 合金層（Figure 3-5 における b）がほとんど形成されないのに対して Ni,Cu 添加材（H 鋼）は表面酸化物が断続的と成り、酸化物が存在していない領域（Figure 3-6 における c）に Fe-Al 合金層が形成されていることがわかる。

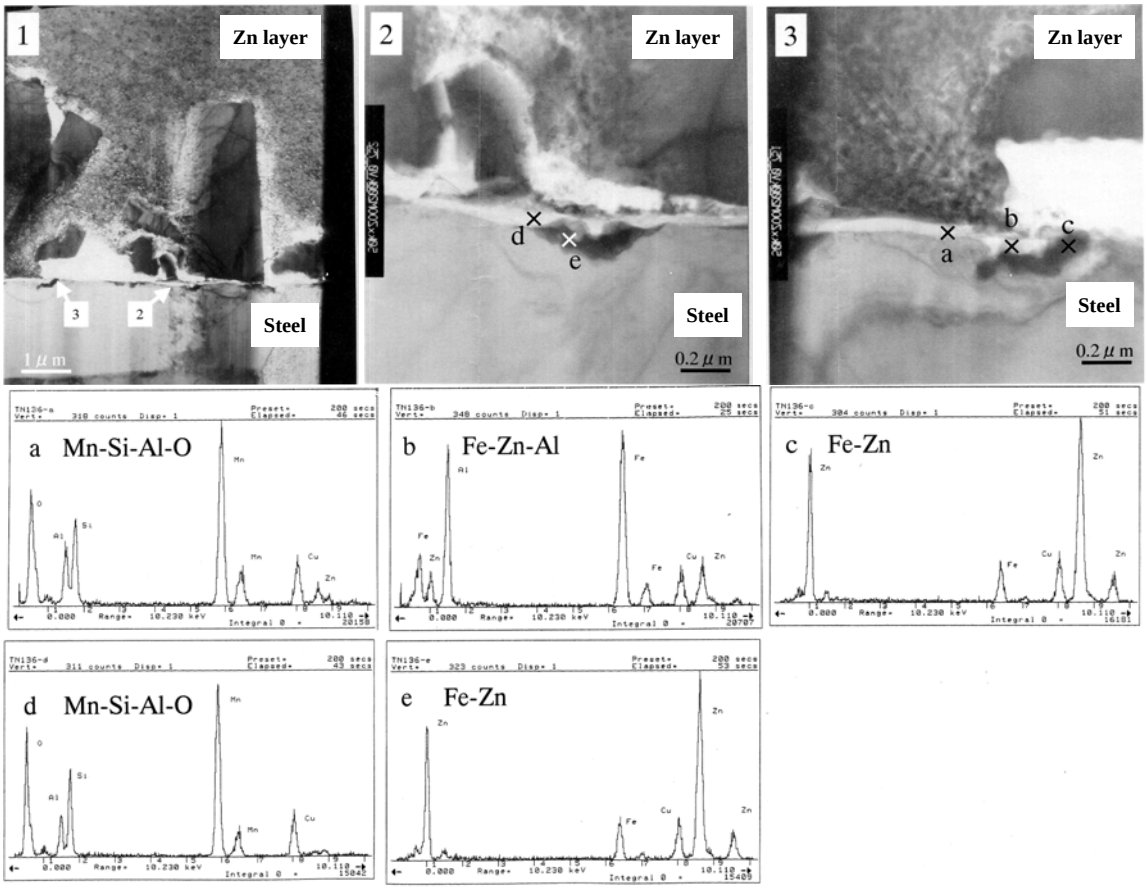


Figure 3-5　TEM images of the cross sections of galvanized 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn steel

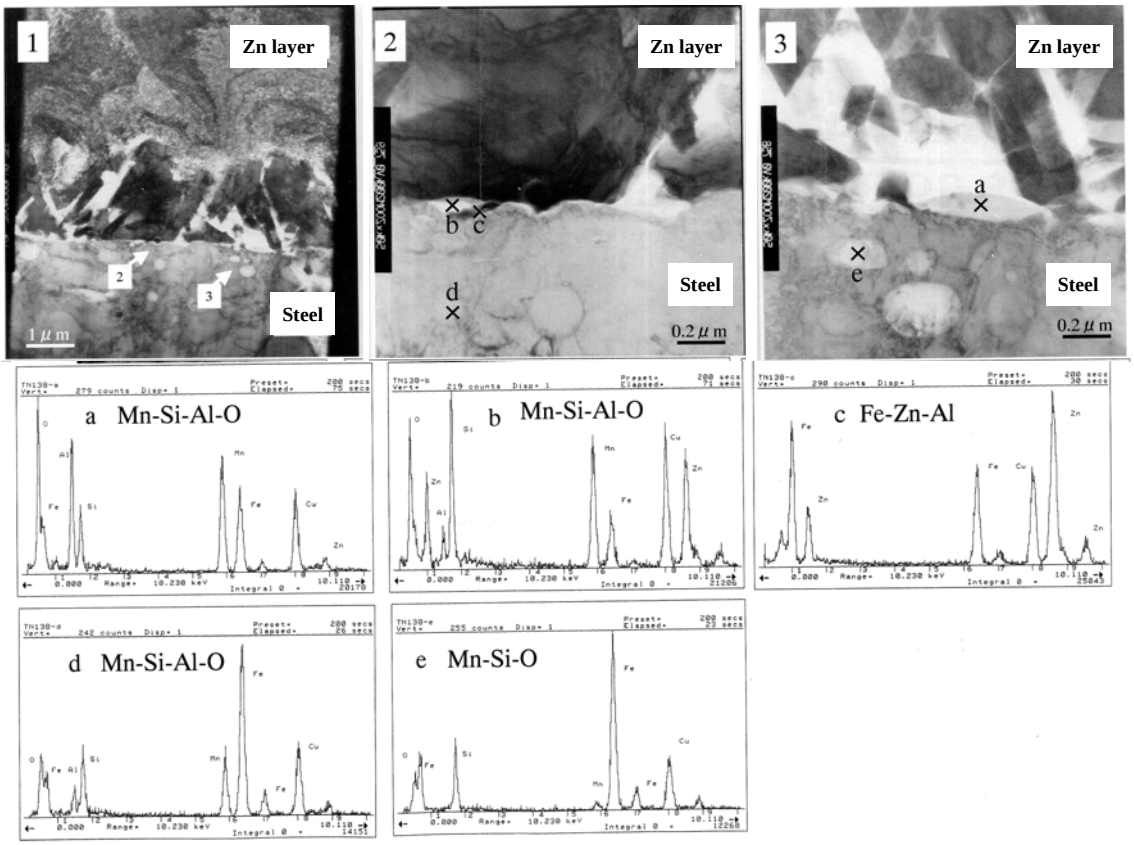
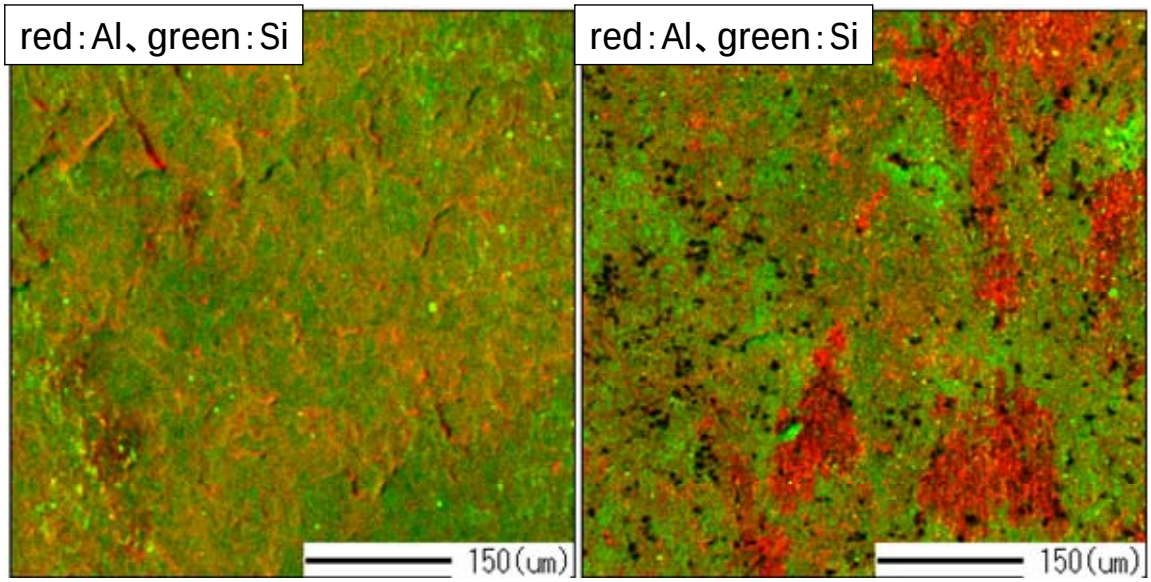


Figure 3-6 TEM images of the cross sections of annealed and galvanized 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn- 0.8mass%Ni-0.4mass%Cu steel

Figure 3-7 にめっき層を発煙硝酸で溶解した後に鋼板表面の EPMA 元素ﾏｯﾋﾟﾝｸﾞを行った結果を示す。EPMA の分析は加速電圧を 15kV で実施したので、Si および Al の分布は鋼板表面から 0.5μm の深さ範囲に相当する。Figure 3-7 に示した結果から、Ni,Cu を添加していない場合（F 鋼）には鋼板表面全面に Si がほぼ連続的に存在するのに対して、Ni,Cu 添加材（H 鋼）では Si の存在は局部的となり Al のみが存在する領域が増大していることがわかった。これは、Figure 3-5 および Figure 3-6 に示した TEM 観察結果と同じ傾向であり、Ni,Cu 添加材（H 鋼）では鋼板表面の Si-Al-Mn 酸化物は分断され、断続的となり、表面に酸化物を形成していない部分に Fe-Al 合金層が形成することを示していると推察される。



(a) 0.6Si-0.6Al (b) 0.7Si-0.6Al-0.8Ni-0.6Cu

Figure 3-7 EPMA mapping of galvanized and soaked by White Fuming Nitric Acid.

3.4　考察

本研究結果から、Si,Al,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっき濡れ性と溶融亜鉛めっき後の合金化速度が促進されることがわかった。また、Ni,Cu 添加により酸化・還元後の酸化物に関して以下の違いが見られることがわかった。

（１）断面 TEM 観察結果や表面の EPMA 元素分布調査結果から Ni,Cu 添加により Si-Al-Mn 系の表面酸化物が分断化する（Figure 3-5,3-6,3-7 参照）。

（２）断面 TEM 観察結果から Ni,Cu 添加により、Si-Al-Mn 系の内部酸化が促進される（Figure 3-5,3-6 参照）。

本実験の範囲内では Ni,Cu の存在位置は明確とはならなかったが、Ni 含有鋼の高温酸化実験での報告[7]によると、Ni,Cu は Fe,Si,Mn よりも難酸化性のため酸化物中ではなく酸化物の周囲に存在することが知られている。同様に Ni,Cu は Al よりも難酸化性なことも知られている。これらの知見から、本実験での Ni,Cu も酸化物の周囲に存在していると推察される。

上記の結果から推定される Si,Al,Mn 鋼の溶融亜鉛めっき性改善に及ぼす Ni,Cu 添加効果の推定ﾒｶﾆｽﾞﾑの模式図を Figure 3-8 に示す。焼鈍後の酸化物形態が Ni,Cu 添加有無により異なり、Si,Al,Mn 鋼は鋼板表面を Si-Al-Mn 酸化物が覆うのに対して、Ni,Cu 添加鋼は鋼板表面の Si-Al-Mn 酸化物が分断化される一方で内部酸化物形成が促進される。

溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度には鋼板と溶融亜鉛めっきとの間に生成する Si,Mn 酸化物が影響することが知られており、酸化物の存在により溶融亜鉛めっきの濡れ性および合金化反応が遅れることが報告されている[8,9]。上記の結果から、本実験の場合、Ni,Cu 添加により鋼板表面で合金化反応を遅らせる酸化物が分断化される結果、溶融亜鉛めっき濡れ性と合金化速度が向上したと考えられる。このような酸化物形態の変化は、焼鈍雰囲気中の水素分圧を変えることでも実現し、Si 濃度を高くすると起こりにくくなることが報告されている[10]。この報告によると、酸化物形態は Mn あるいは Si と酸素の鋼中の拡散現象によって説明可能であり、Mn 表面濃化と総酸化物生成量の効果の重畳によると考えられるとのことである。2.4 項でも記載したように、Ni,Cu 添加によ

る鋼中の酸素の拡散に関するデータが報告されていないので本実験範囲では明確には分からないものの、本結果で得られた Ni,Cu 添加による酸化物形態変化の原因も同じ現象で説明できる可能性が考えられる。今後、より詳細な検討が行われることが期待される。

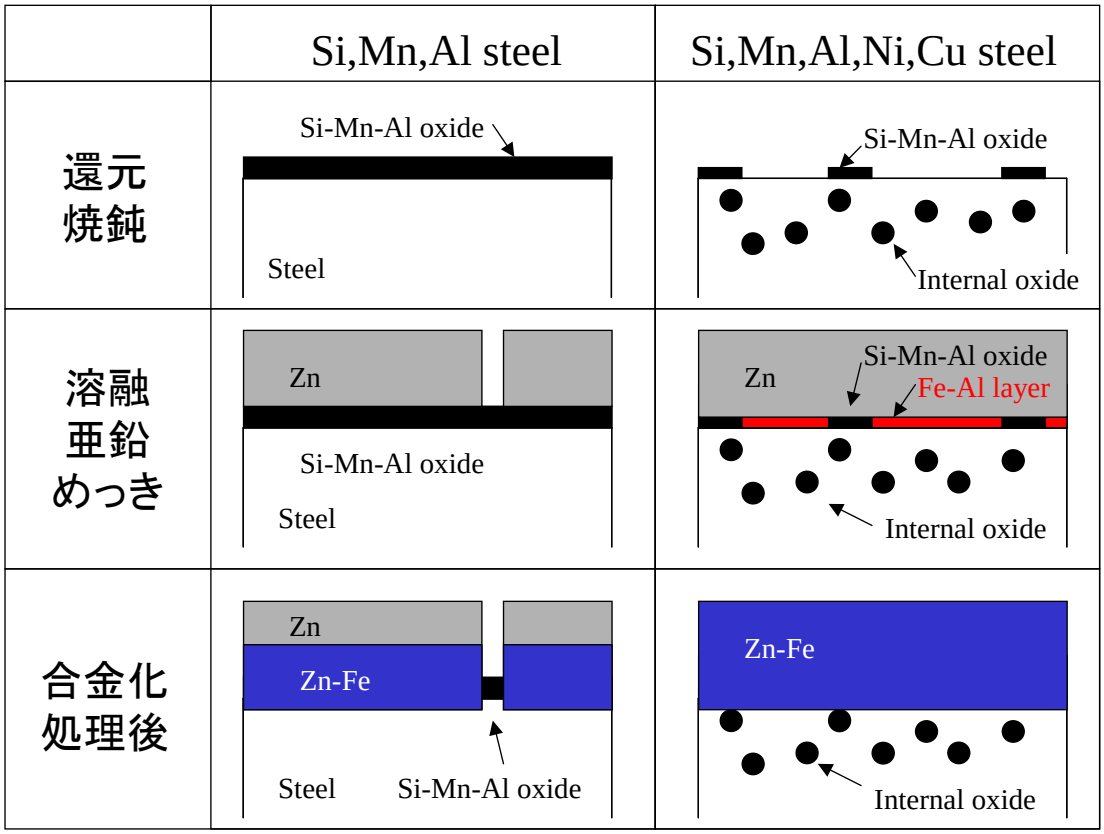


Figure 3-8 Mechanism of improvement in galvanizability by Ni and Cu addition

本実験結果では鋼中の Si を増加すると Ni,Cu 添加有無にかかわらず、溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度が低下するが、これは鋼板表面に生成する Si 系酸化物の量が増加し、溶融亜鉛めっき濡れ性と合金化を阻害したためと考えられる。同様に、鋼中の Al を増加すると合金化速度が低下した原因も鋼板表面に生成する酸化物の量が増えたためと推察される。

3.5　結論

本章では All-RTF 方式での Si,Al,Mn 鋼への Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっき性と溶融亜鉛めっき前の焼鈍時の酸化物形態について調査した。結果をまとめると以下のとおりである。

（１）Si,Al,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し、不めっきが抑制される。さらに、溶融亜鉛めっき後の合金化反応が促進される。

（２）Si,Al,Mn 鋼への Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度の改善効果は鋼中 Si 濃度および Al 濃度が高くなると小さくなる。

（３）Si,Al,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっき前の焼鈍時に鋼板表面に生成する Si-Al-Mn 酸化物量が減少するとともに酸化物が分断されて存在するなどの形態変化が生じる。これらが Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっきの濡れ性向上および合金化反応促進の要因と考えられる。

3.6　参考文献

1) Y.Takada, J.Maki and M.Suehiro：CAMP-ISIJ,16(2003),1504

2) Y.Takada, J.Maki, M.Suehiro and M.Sugiyama：CAMP- ISIJ,17(2004),416

3) Y.Takada, M.Suehiro, M.Sugiyama and T.Senuma : Tetsu-to-Hagane,92(2006),21

4) N.Imai, H.Komatsu and K.Kunisige:CAMP-ISIJ,8(1995),573

5) J. Maki, J. Mahieu and B. C. De. Cooman: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech 2001)

6) Y.Takada, M.Suehiro, Y.Ikematsu and K.Tanaka : CAMP-ISIJ,17(2004),1394

7) T.Fukagawa K.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa : Tetsu-to-Hagane 82(1996) P63

8) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya：Tetsu-to-Hagane, 68(1982),665

9) N.Fujibayashi, Y.Tobiyama and K.Kyono：CAMP-ISIJ,10(1997),609

10) I.Hashimoto, K.Saito, M.Nomura, T.Yamamoto and H.Takeda : Tetsu-to-Hagane,89(2003),31

第４章 溶融亜鉛と鋼板との濡れ性に対する定量的評価への取り組み

4.1　緒言

高張力鋼板にはSiやMnなどの固溶強化元素が添加されているが、Si,Mn等の酸素と親和力の強い元素を含有する鋼は溶融亜鉛めっきとの濡れ性を低下させ、合金化反応を遅くすることが知られている。この濡れ性の悪化を改善するためには、溶融亜鉛と鋼板との濡れ性を詳細に知る必要がある。

溶融亜鉛と鋼板との濡れ性の評価の多くは前章でも用いた「鋼板をめっき処理した後にその表面を観察し､目視による判断や不めっき率を測定する方法[1,2]」や「めっき鋼板のめっき密着性を測定する方法」などめっき処理後の鋼板を観察することにより定性的に評価したものである。このような方法は工業的には非常に有効な方法であるが、基礎的な観点からは、これらの評価方法は濡れ性そのものを評価しているとはいいがたい。濡れ性を直接観察、評価する方法として平衡接触角の測定によって評価する静滴法が知られている[3)]。しかしながら、鋼板と亜鉛など相互溶解度がある系においては合金化反応により液滴が濡れ広がり、接触角が変化するため、平衡接触角を測定することはできない。そのため、静滴法によって溶融亜鉛の接触角変化を観察した報告例は少なく[4,5,6)]、また、その内容は接触角変化の観察のみであり、濡れ性の定量的な評価には至っていない。

本章では、静滴法を用いた「溶融亜鉛と鋼板との動的濡れ性の評価方法」を確立し、その評価方法を用いて溶融亜鉛とSi-Mn含有鋼板との濡れ性を定量的に評価することを試みた結果について述べる。

4.2　原理および研究背景

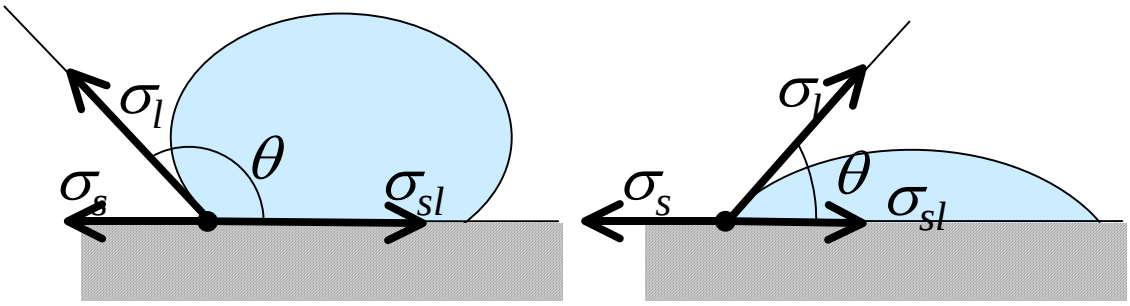
4.2.1 濡れ

気相中で固体基板と液滴が接するとき、接触角は固体基板と液滴の接する角度として定義され、Figure 4-1 のθで表される。ここで、接触角θが 90°よりも小さいとき、固体と液体は濡れる（Figure 4-1(b)）といい、90°よりも大きいときに固体と液体は濡れない（Figure 4-1(a)）という。非反応系における濡れは、粘性流動により非常に早い時間、10^{-4}～10^{-1}s のオーダーで平衡状態に達する。平衡状態においては固体の表面張力σ_s、液体の表面張力σ_lそして固体液体間の界面張力σ_{sl}は以下のつり合いの式を満足する。

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos\theta \qquad \cdots \quad \text{(eq.4.1)}$$

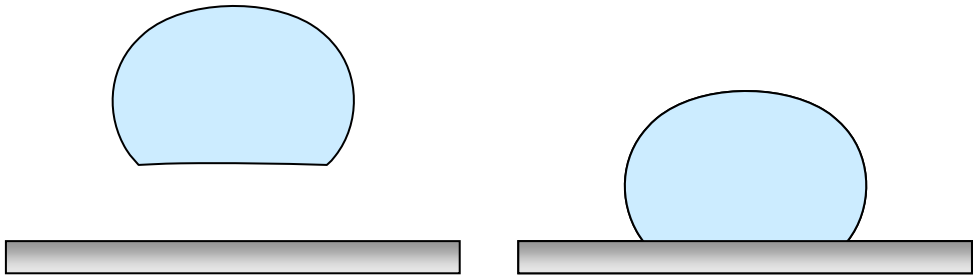
(eq.4.1)は Young の式と呼ばれている。

また、濡れ現象はその形状に応じて、付着濡れ、浸漬濡れ、拡張濡れの 3 種類に大別される。Figure 4-2 に各濡れの模式図を示す。

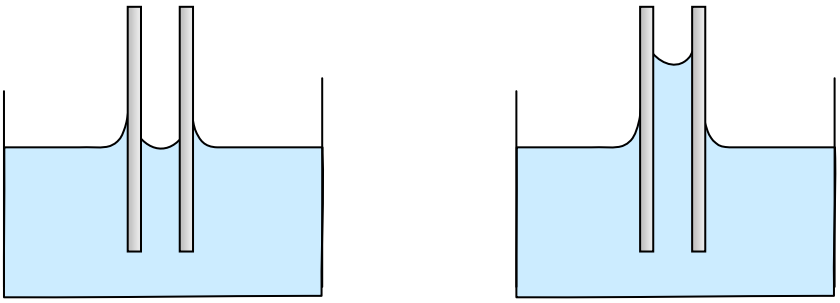


(a) on-wetting condition (q > 90º)　　(b) wetting condition (q < 90º)

Figure 4-1 Wettability between liquid droplet and solid substrate in gas



(a) Adhesional wetting



(b) Penetrating wetting

(c) Spreading　wetting

Figure 4-2 Three types of wetting phenomena

4.2.1.1 付着濡れ (Figure 4-2(a))

気相中で固体表面に液体が接触し、付着する濡れを付着濡れといい、付着濡れの程度は付着仕事で評価することができ、単位面積あたりの付着仕事 W_a は以下の式で表される。

$$W_a = (\sigma_s + \sigma_l) - \sigma_{sl} \quad \cdots \quad \text{(eq.4.2)}$$

(eq.4.2)は Dupré の式とも呼ばれ、付着仕事 W_a は一度接着した面を切り離すのに必要なエネルギーを表している。

4.2.1.2 浸漬濡れ (Figure 4-2(b))

気相中において、液中に立てた毛細管中に液体が浸入するときの濡れを浸漬

濡れと呼び、浸漬仕事 W_i を固体の表面張力 σ_s と固液間の界面張力 σ_{sl} の差として次式で定義する。

$$W_i = \sigma_s - \sigma_{sl} \quad \cdots \quad \text{(eq.4.3)}$$

4.2.1.2 拡張濡れ (Figure 4-2(c))

固体表面上の液滴が自然に広がっていく濡れ方を拡張濡れという。拡張仕事 W_s は次式で表される。

$$W_s = \sigma_s - (\sigma_{sl} + \sigma_l) \quad \cdots \quad \text{(eq.4.4)}$$

拡張濡れは接触角 $\theta = 0°$ で起こる。このとき、固体表面上の液滴はどこまでも広がっていく。

上記の付着仕事 W_a、浸漬仕事 W_i、拡張仕事 W_s はそれぞれ Young の式により、液体の表面張力 σ_l と接触角 θ の関数として表示できる。

$$W_a = \sigma_l (1 + \cos\theta) \quad \cdots \quad \text{(eq.4.5)}$$

$$W_i = \sigma_l \cos\theta \quad \cdots \quad \text{(eq.4.6)}$$

$$W_s = \sigma_l (\cos\theta - 1) \quad \cdots \quad \text{(eq.4.7)}$$

特に、(eq.4.5)は Young-Dupré と呼ばれる。

4.2.2 動的濡れ[7,8,9,10,11)]

反応系における動的濡れは反応濡れとも呼ぶが、その反応により液滴と固体基板の接触角、そして接触半径が変化し、安定した状態に達するまで 10^{-1}～10^{4} s 程度の時間が必要であり、粘性により安定な状態に達するまでに 10^{-4}～10^{-1}s 程度度の時間が必要な非反応系における濡れに比べると多くの時間を必要としている[8,11)]。接触角 θ および接触半径 r の定義を Figure 4-3 に示す。この動的濡れに関して、過去に様々な研究がなされており[7,8,9,10,11)]、特に動的濡れの進行が反応または拡散により律速されていると考えられている。

液滴拡張の駆動力を考えると、固体基板上における液滴の動的濡れが進み、安定な状態になったときの付着仕事 W_{aF} と、各々の時間に対する付着仕事 W_a(t)

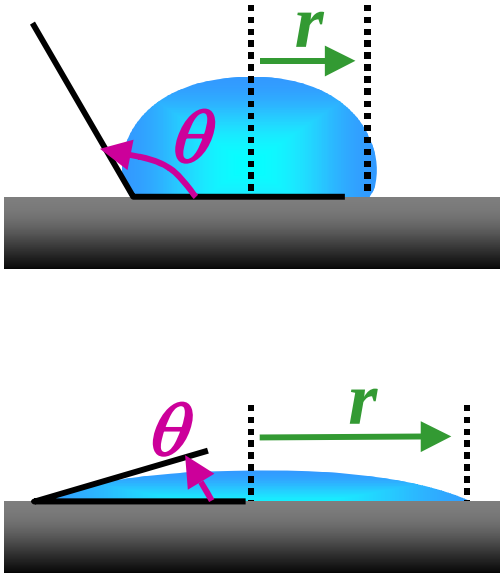


Figure 4-3 Definition of contact angle, q and spreading radius, r

の差で表すことができる。動的濡れが終了し、安定状態になったときには、固液界面および固気界面の一部に反応生成物が存在すると考えられ、このとき Young の式および Young- Dupré の式は安定状態の接触角をθ_Fとして、以下の 2 式で表される。

$$\sigma_p = \sigma_{pl} + \sigma_l \cos\theta_F \quad \cdots \quad \text{(eq.4.8)}$$

$$W_{aF} = \sigma_l (1 + \cos\theta_F) \quad \cdots \quad \text{(eq.4.9)}$$

ここで、p は界面に生成された反応生成物を示す。また、変化する接触角θ(t)に対して、付着仕事 W_a(t)は次の式を満たす。

$$W_a(t) = \sigma_l (1 + \cos\theta(t)) \quad \cdots \quad \text{(eq.4.10)}$$

(eq.4.9)、(eq.4.10)より、時間 t における接触面積 A(t)に対し、拡張の駆動力 F_d(t)は次の式で表される。

$$\begin{aligned} F_d(t) &= \Delta(W_a \cdot A) \\ &= (W_{aF} \cdot A_F) - (W_a(t) \cdot A(t)) \\ &= \sigma_l \cdot \cos\theta_F \cdot A_F - \sigma_l \cdot \cos\theta(t) \cdot A(t) \quad \cdots \quad \text{(eq.4.11)} \end{aligned}$$

ここで、接触角θ (t)がθ_Fに近づくとき、表面張力のつり合いから液滴はその形状を変化させており、A も A_Fに近づくので、その結果駆動力 F_d(t)は 0 に近

づく。

また、駆動力の微少時間における変化は液滴と固体基板との接触面積 A の変化により表すことができ、以下の式を満たす。

$$\begin{aligned} \mathrm{d}F_d / \mathrm{d}t &= -(\sigma_p + \sigma_l - \sigma_{pl}) \times \mathrm{d}A / \mathrm{d}t \\ &= -(\sigma_p + \sigma_l - \sigma_{pl}) \times \pi ((r + \mathrm{d}r)^2 - r^2) / \mathrm{d}t \\ &= -\mathrm{K} \cdot r \cdot \mathrm{d}r / \mathrm{d}t \qquad \cdots \quad \text{(eq.4.12)} \end{aligned}$$

表面張力、界面張力は一定であると仮定すると K はある正の定数であり、これより、駆動力の変化は接触半径 r とその時間変化 $\mathrm{d}r / \mathrm{d}t$ に依存することがわかる。

4.2.2.1 反応律速[8,9)]

動的濡れを考える際に、液滴の拡張は液滴中に存在する反応に関与する物質の拡散、または反応そのもののいずれかの速度に律速すると考えられている。拡散が十分に早い界面反応物質を溶質とする液滴、または純粋な反応物質のみで生成されている液滴と固体基板との動的濡れを考えるときは、反応に関与する物質が拡散する速度は液滴の拡張に影響しない。このときに反応により液滴の組成が変わらず、そして三相共存線上での物質の構造が変化しないならば、反応律速により液滴は拡張すると言え、次の式が成り立つ。

$$r_t - r_0 = \mathrm{K} \cdot t \qquad \cdots \quad \text{(eq.4.13)}$$

ここで、r_t および r_0 は液滴と基板とが接する面の、時間 t および 0 での半径であり、K は液滴の体積 V_d に依存しない系による一定の反応係数である。つまり、反応律速においては接触半径の広がる速度は一定である。

4.2.2.2 拡散律速[8,10)]

界面での反応が早く、接触角変化に対する溶解物の拡散が律速状態にあるとき、動的濡れは拡散律速であると言え、接触半径の時間変化率は接触角のみに依存し、次の式が成立する。

$$\mathrm{d}R / \mathrm{d}t = \mathrm{K}(\mathrm{Co}, \mathrm{T}) \cdot \theta \qquad \cdots \quad \text{(eq.4.14)}$$

K は温度 T と液滴中に存在する反応物質の濃度 Co に依存する反応係数である。

ここで、球近似できる小さい液滴を考えると、接触角があまり大きくない場合において($\theta \leqq 60^\circ$)、接触角θ は $4V_d/\pi R^3$ と概算でき、以下の式が得られる

$$r_t^4 - r_0^4 = \mathrm{K}' V_d \cdot t \qquad \cdots \quad \text{(eq.4.15)}$$

4.2.3 接触角と拡張半径の測定による溶融亜鉛と鋼板の動的濡れ性実験

以上の基礎的知見に基づいて、本研究では、溶融亜鉛と鋼板との動的濡れ性の評価方法の確立を目的に、静滴法を用いて、液滴の接触角ならびに拡張半径の時間変化を測定することにより、その濡れ性を定量的に評価することを試みた。

4.3　実験方法

4.3.1 試料

本実験で用いた各基板試料（鋼板）の組成を Table 4-1 に記す。低炭素鋼板と Si,Mn 含有鋼板を用いて溶融亜鉛の濡れ性実験を行った。基板試料は Fe を基材として真空融解炉にて所定の組成に調整した鋼塊を作製した。この鋼塊を 4mm まで熱間圧延(加熱温度（Soaking Temperature）：1230℃、最終圧延温度（Finishing Temperature）：900℃、巻取り相当処理温度（Coiling Temperature）：720℃)した後に冷間圧延（4mm→1mm）を行った後、実験に用いる 20mm×20mm の基板に切り出した。表面の酸化物の影響を取り除くために 1500 番の研磨紙で基板表面を研磨した後、アルミナ粉末で研磨し、基板の液滴滴下面を鏡面とし、更に、脱脂、乾燥して基板とした。

滴下試料は、和光純薬製、JIS 特級の亜鉛ロッドを用いた。不純物含有量を Table 2.2 に示す。亜鉛ロッドは実験毎に 2～3g の大きさに切り出し、研磨、洗浄後に使用した。

Table 4-1　Composition of Si-Mn steel

	C	Si	Mn	Al	P	S
low carbon steel	0.05	0.01	0.13	0.03	0.01	0.002
Si-Mn steel		1.00	1.00			

Table 4-2　Impurities of Zn (JIS special class)

	Cu	Cd	Pb	As	Fe
amount	＜0.005%	＜0.005%	＜0.007%	＜0.1ppm	＜0.005%

4.3.2 実験装置

Figure 4-4 に本研究で用いた実験炉の概略図を示す。本実験装置は実験炉、ガス浄化系、撮影カメラからなる。以下に実験炉、ガス浄化系、そして滴下に用いた黒鉛るつぼの詳細を記す。

実験炉は円柱型石英管に径の小さい窓用石英管を取り付けたものを炉心管とし、上下左右をステンレス製ジャケットにて塞いだ。下部ジャケットは三点支持されたステンレス製円盤台と接続でき、円盤台の三点の高さを調節することによって実験炉を水平に維持できる。左右のジャケットには石英ガラス窓を設置しており、このガラス窓を通して炉内を観察することができる。上部のジャケットにはステンレスロッドを動かすための穴が開いている。ステンレスロッド先端部にはアルミナ管を中継として黒鉛棒を取り付けた。なお、これらの石英管とジャケット、そしてジャケットに設置してあるガラス窓、円盤台はそれぞれ O-ring を用いて密着させ、炉内を密閉に保っている。炉内には各種実験用ガスを流入することができ、上部ジャケットから流入し、下部ジャケットから流出される。石英炉心管の周りにはニクロム発熱体を設置しており、炉心管中央部を境に、上部と下部で分けて温度制御を行った。上部の温度は黒鉛るつぼの温度を、下部の温度は基板直下の温度を、熱電対を用いて測定し制御した。熱電対は上下の各ジャケットから挿入しており、この熱電対にはシース型 K2 タイプを用いている。また、O-ring の耐熱温度が 200℃であるため、O-ring が設置してある各ジャケット部には冷却水を流した。炉内には基板設置用の黒鉛台、そして黒鉛るつぼを設置した。

本研究にて用いたガス浄化系の概略図を Figure 4-5 に示す。本研究では H_2 ガスを用いた。ガスは炉内に流入される前にシリカゲル、過塩素酸マグネシウム、マグネシウムチップ炉、コールドトラップを経由し、脱酸および脱水処理を行っている。ここでマグネシウムチップ炉は 450℃～470℃の温度に設定されており、コールドトラップはメタノールとドライアイスで構成している。

本実験ではるつぼ内で溶けた溶融亜鉛を基板上に滴下し、滴下した液滴と基板との濡れ挙動を観察した。本実験で用いた黒鉛製るつぼの概略図を Figure 4-6 に示す。このるつぼの底部には亜鉛液滴を滴下するために直径 1.5mm の穴が開

いている。また、市販の亜鉛ロッドは直径 10mm のサイズで販売されている。実験を円滑に進めるため、この亜鉛ロッドが容易に設置できるようにるつぼの穴のサイズを決定した。また、るつぼには熱電対挿入用の穴も開いている。

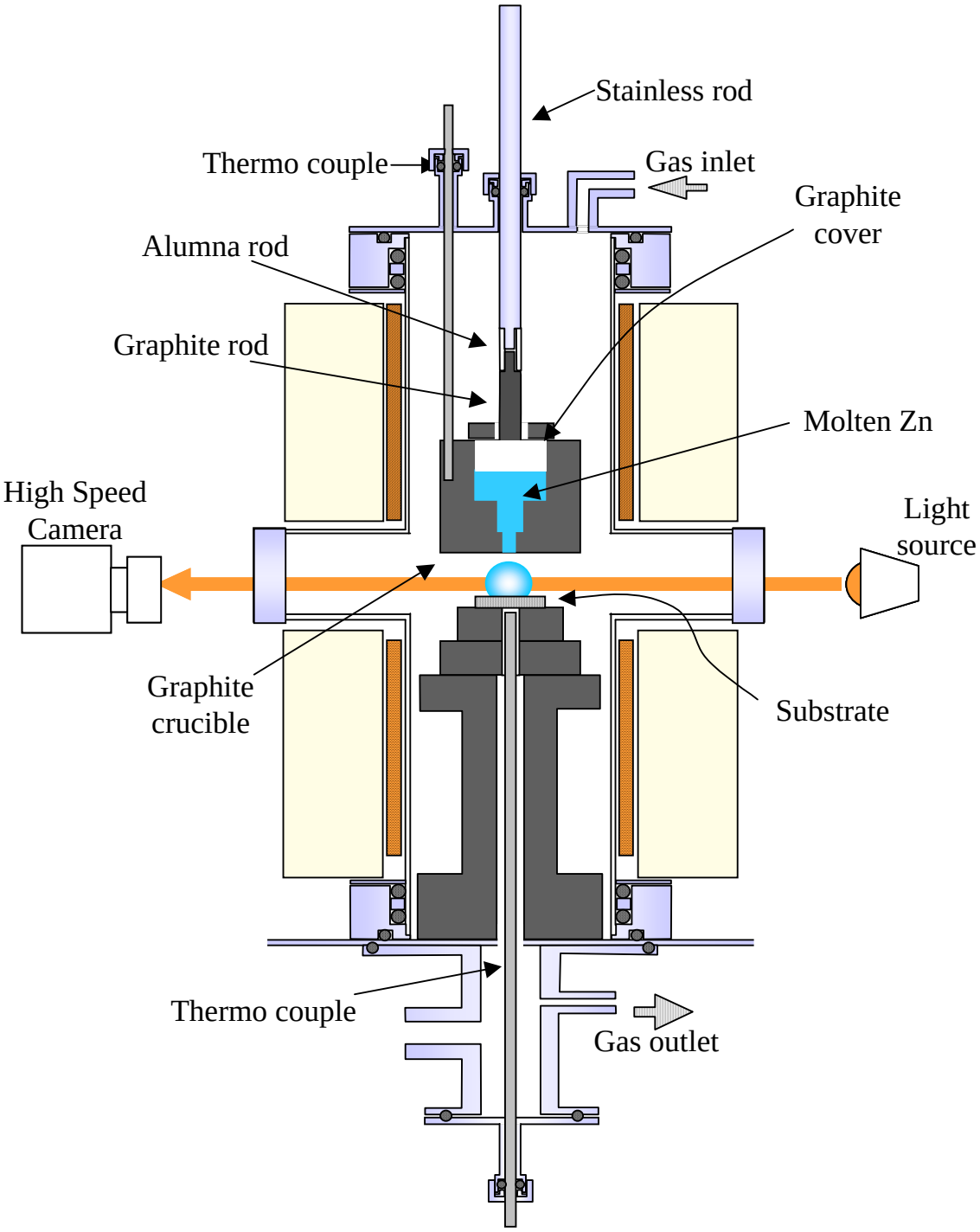


Figure 4-4 Schematic diagram of experimental setup of sessile drop method

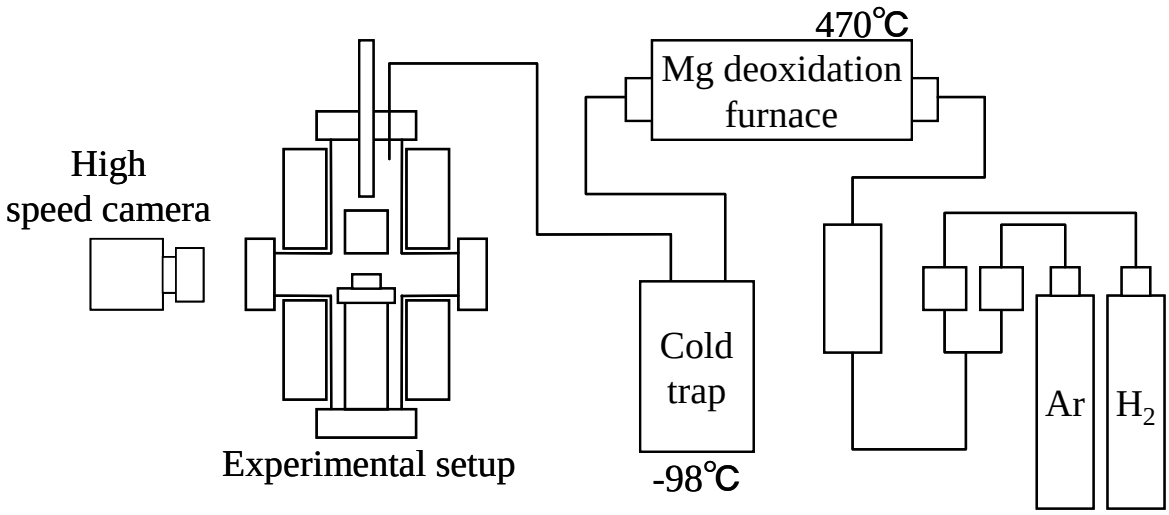


Figure 4-5 Schematic illustration of experimental setup and gas purification system

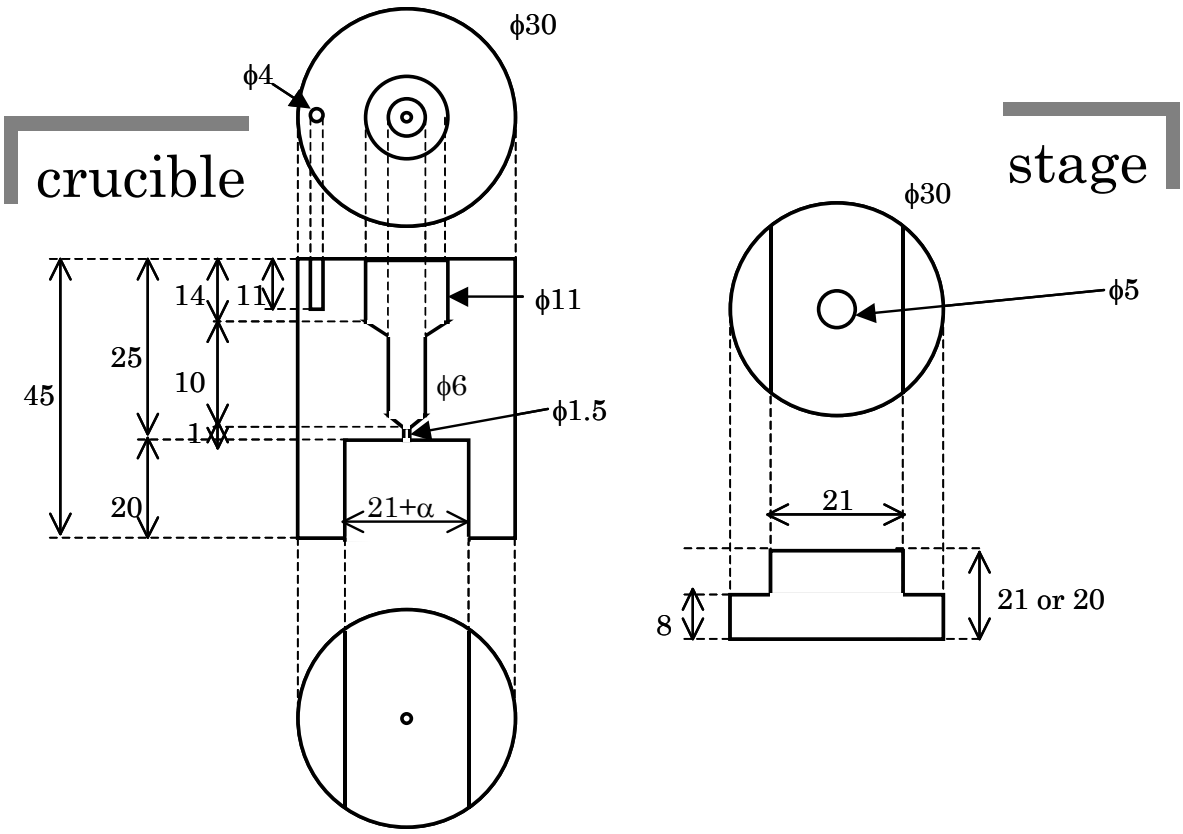


Figure 4-6 Schematic diagram of graphite crucible and graphite stage

4.3.3 滴下実験の手順

作製した基板は Figure 4-4 に示す炉の中央部、黒鉛台の上に設置し、その上部には亜鉛を溶融・滴下するための黒鉛製るつぼを設置した。るつぼ内には切り出した亜鉛を投入するが、亜鉛は蒸気圧が非常に大きく、600℃を超えると容易に蒸発し、冷却水を流しているジャケット周辺部および観察窓に付着する。観察窓への亜鉛の蒸着は亜鉛液滴の挙動観察を阻害する大きな要因であるので、これを防ぐ目的からるつぼ上部に黒鉛製の蓋を設置した。なお、この蓋には亜鉛液滴押し出し用の黒鉛棒が通過する最小サイズの穴が開いており、この穴は炉心管封入後に黒鉛棒を挿入することによって塞いでいる。

基板および亜鉛の設置後、炉心管を封入し、真空ポンプにて炉内残留ガスの排出を行い、その後所定のガスを流入した。ガス置換は実験ごとに 2 回ずつ行い、炉内の酸素濃度を下げる目的から、ガス置換後最低 6 時間は毎分 40cc 以上の流量で、炉内に所定ガスを流入し続けた。

ガス置換終了後、Figure 4-7 に示すように 600℃まで 2 時間の速度で昇温し、600℃で 30 分間保持した後、ステンレスロッドを押し下げることにより亜鉛液滴を基板上に滴下した。昇温開始から滴下まで、炉内には毎分 40cc の流速で所定のガスを流入し続けた。また、るつぼの底部と基板との距離は約 6mm に設定してある。滴下した亜鉛液滴の挙動はハイスピードカメラを用いて毎秒 250 コマの速度で観察し、観察した画像から接触角θ および接触半径 r を測定した。接触角θおよび接触半径 r の定義を Figure 4-8 に示す。

本実験での温度および雰囲気は、鉄基板上の鉄系酸化物が還元除去され、また液体亜鉛の表面に酸化物が生成せず、清浄な液体亜鉛表面が安定に得られる条件を予備実験において確認し、設定した。実操業とは異なった条件下にあるが、本研究では、Si-Mn 含有鋼基板上の液体亜鉛の動的な濡れ挙動の定量的評価方法の確立を目的としており、特に小さな亜鉛液滴表面に酸化物が生成しない実験条件を重視した。

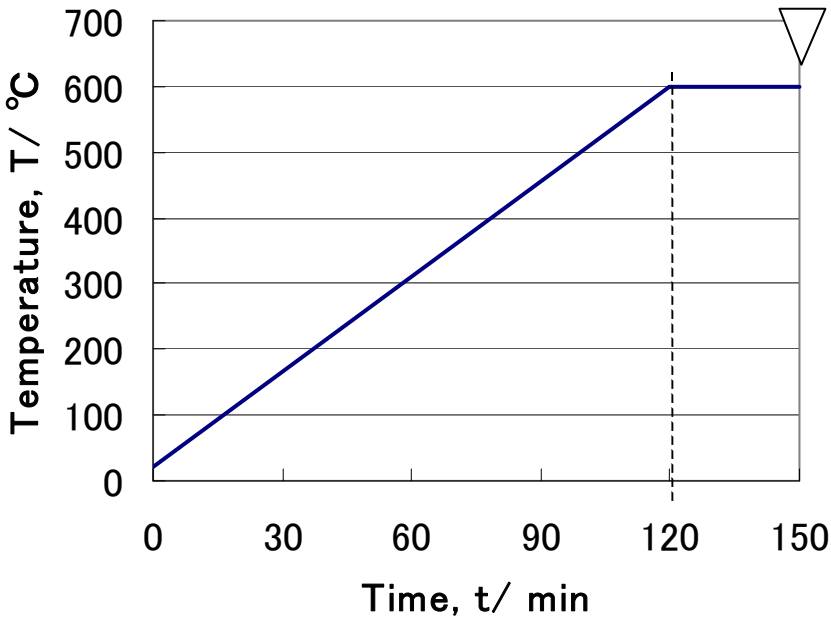


Figure 4-7 Temperature profile of the experiment

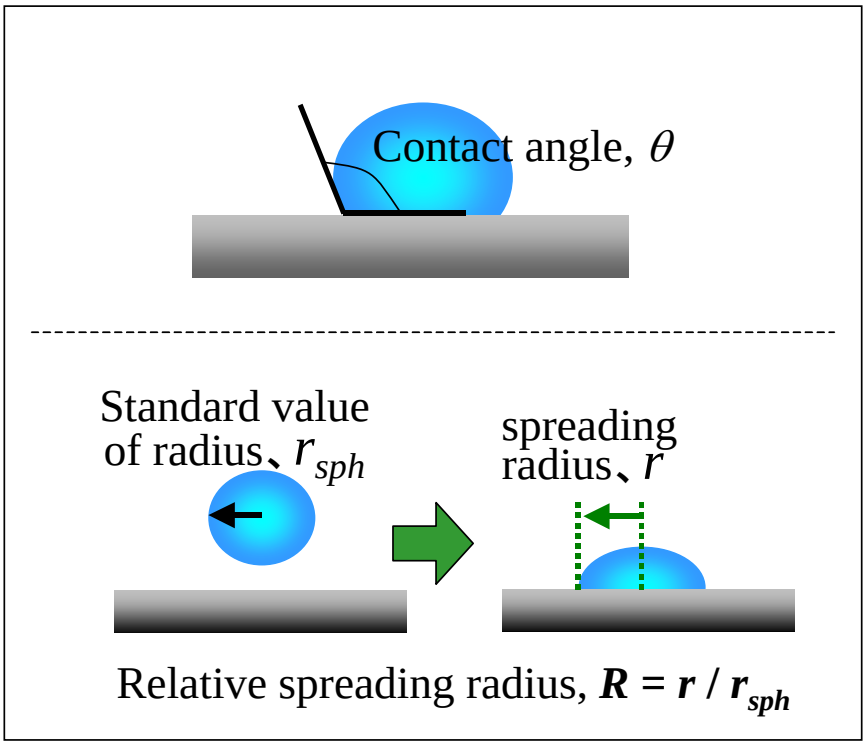


Figure 4-8 Definition of contact angle, spreading radius and relative spreading radius

4.3.4 液滴画像の解析

撮影した画像から接触半径を得る際に、コンピューター上の長さ単位[pixel]と実際の長さ単位[m]を換算する必要がある。本実験では滴下実験前に 5mm のベアリングボールを撮影し、その長さを基準として液滴の接触半径 r を求めた。

また、接触半径 r は亜鉛の滴下量に依存する値である。そこで本研究では実験前後の基板の重さの差から算出した亜鉛の滴下量、および亜鉛の密度 [20]から求められる、滴下した亜鉛が真球であると見なしたときの半径 r_{sph} を基準値として、拡張半径 R を以下の式で定義した。

$$R = r / r_{sph} \qquad \cdots \quad \text{(Eq. 4.16)}$$

拡張半径 R は相対的な長さを示す無次元の値である。基準値 r_{sph} を Figure 2.12 に併せて示す。ここで、亜鉛の密度は 6.40×10^3 kg・m^{-3} としている。

4.4　結果と考察

4.4.1　接触角による評価

Figure 4-9 に Si,Mn 含有鋼板上の溶融亜鉛液滴の広がる様子の一例を示す。溶融亜鉛液滴は鋼板上 6mm の高さから落下させた。溶融亜鉛液滴は時間の経過とともに接触半径 r が大きく、接触角 θ が小さくなる。また、滴下直後の溶融亜鉛液滴の挙動を Figure 4-10 に示す。同図より滴下直後は液滴が振動する様子がわかる。これらの液滴の挙動を観察することにより、濡れ性を評価した。

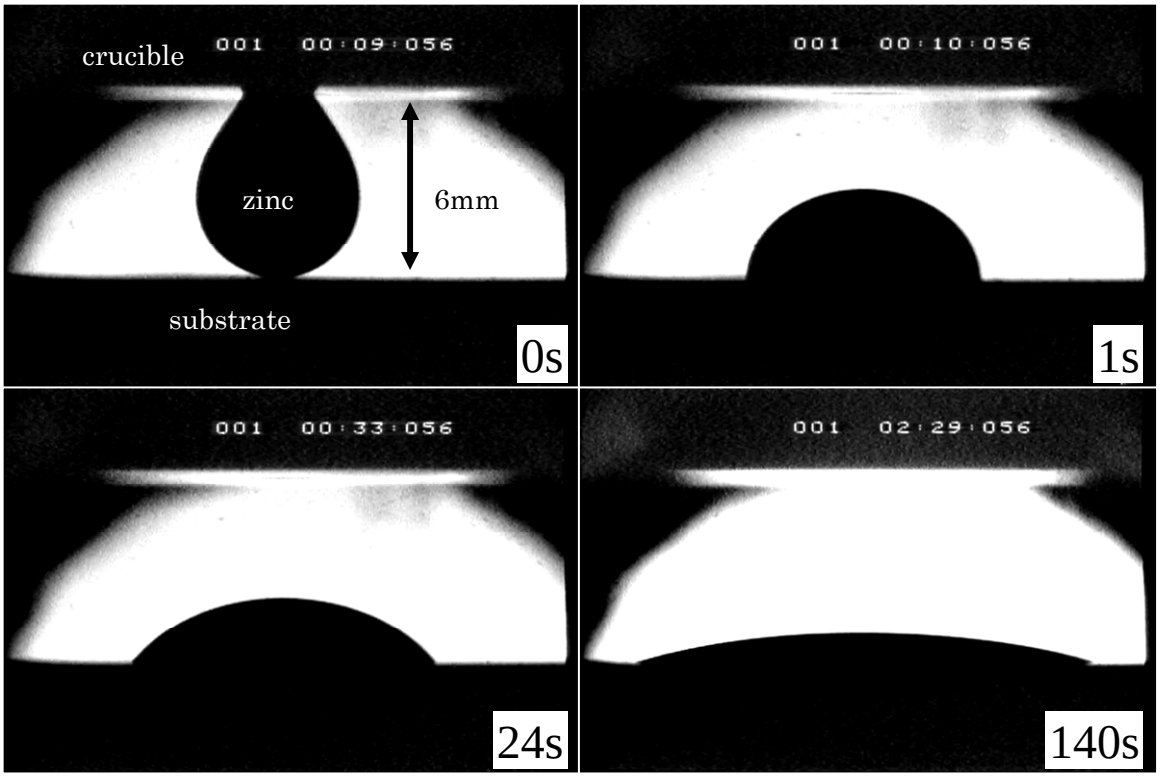


Figure 4-9 Change in droplet shape of liquid Zn
on steel sheet containing Si and Mn

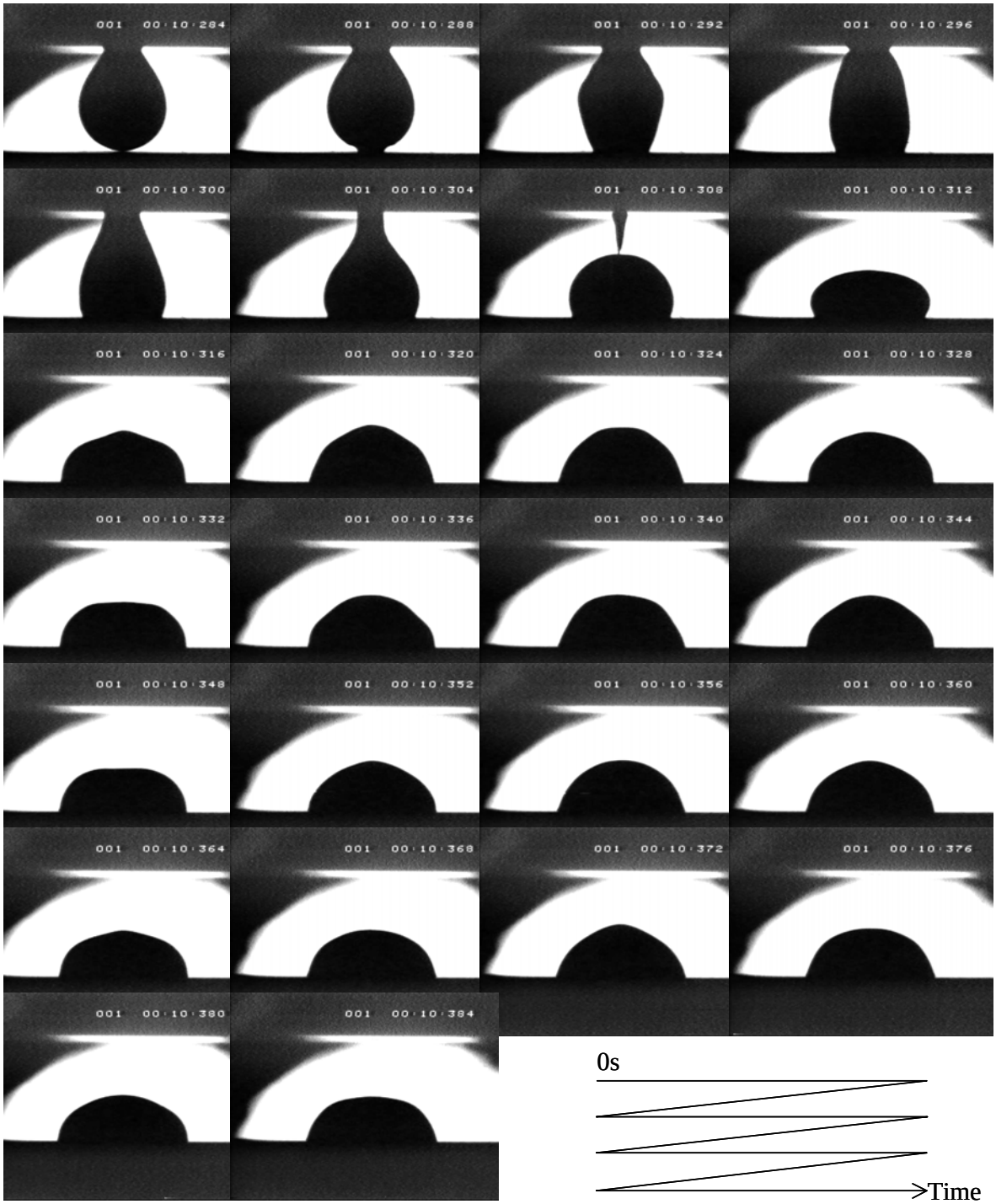


Figure 4-10 Initial change in droplet shape of liquid Zn on steel sheet containing Si and Mn until 0.1 second after the droplet contacts with substrate

滴下直後の液滴が振動している間の溶融亜鉛液滴と鋼板との接触角の時間変化を Figure 4-11 に、滴下後 0.1s 後から接触角が 10° 前後の小さい値を示すまでの接触角変化を Figure 4-12 に示す。これらの図には、低炭素鋼と Si-Mn 含有鋼板の二種類の基板に対するそれぞれ二回の実験結果を表示している。接触角は時間とともに減少し、最終的には 10° 以下の値を示すが、その後の変化は液滴の大きさを観察できる範囲を越えるために観察していない。Figure 4-11 および Figure 4-12 に示すように、滴下直後は振動による影響で接触角が大きく変化するが、時間とともに振動の影響はなくなり、拡張濡れ現象と合金化反応により液滴が鋼板上を広がると考えられる。

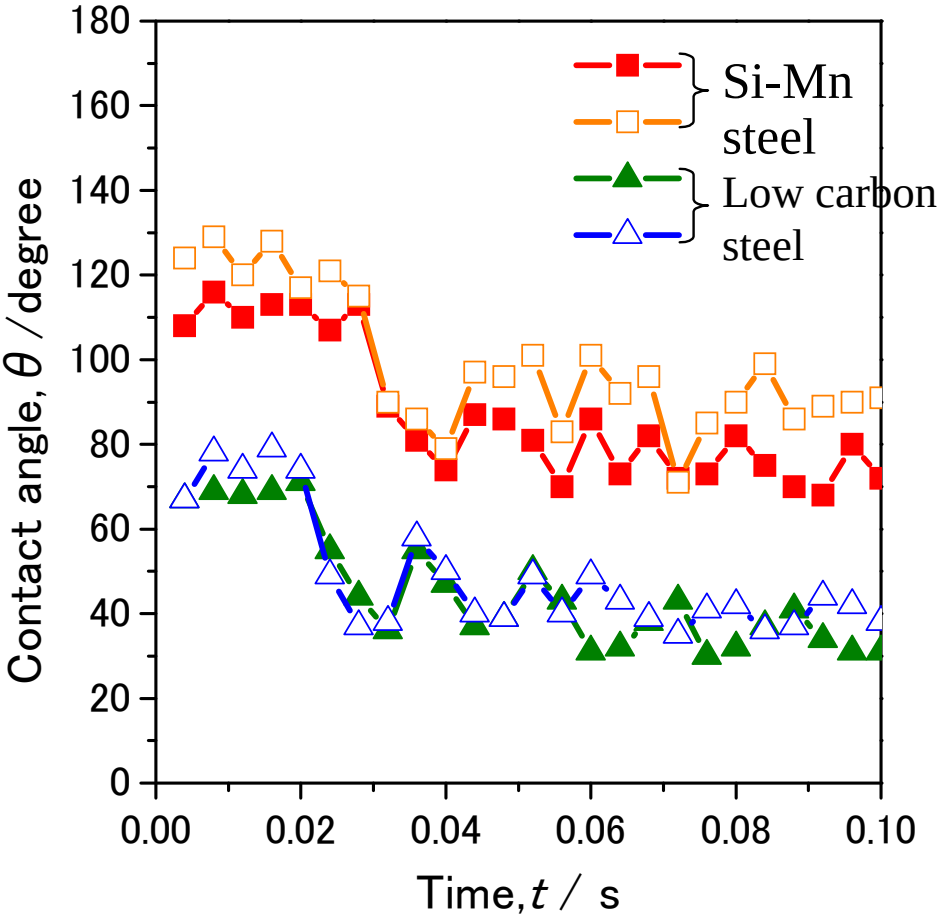


Figure 4-11 Change in initial contact angle of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel with time

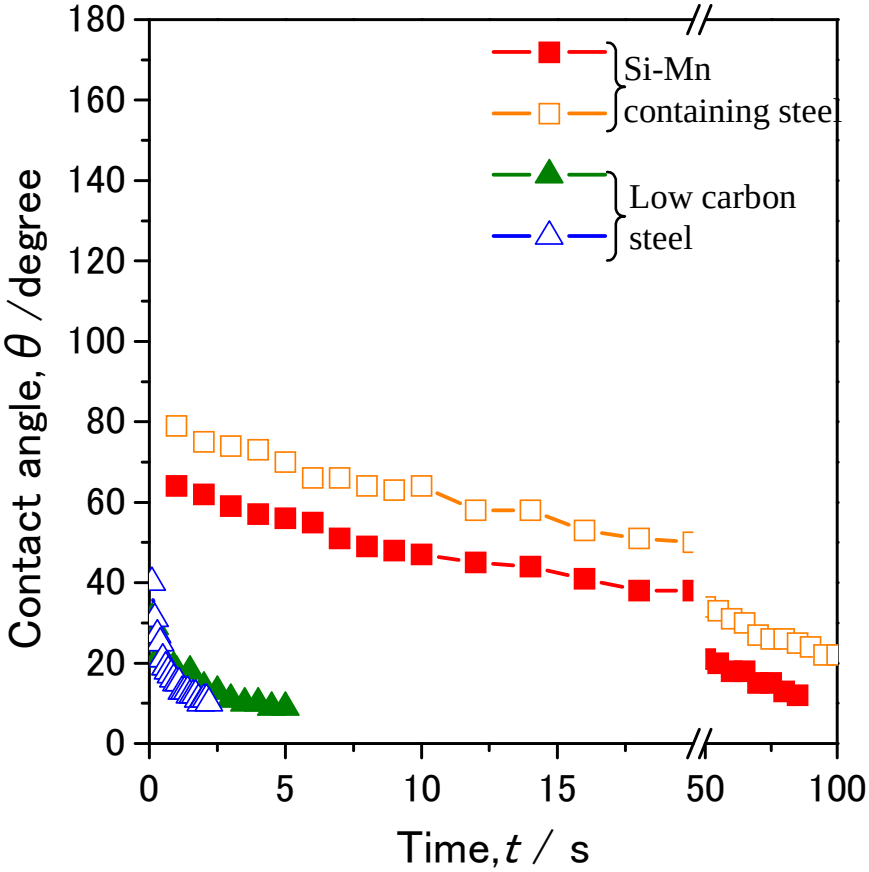


Figure 4-12 Change in contact angle of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel with time

Figure 4-11 において、液滴が安定に振動をしている状態では、衝突後基板との接触面積が一旦増大しても、再び減少し、その後接触面積の増大・収縮を繰り返している。これは液滴と鉄基板の界面において金属間化合物生成などの反応が生じていないことを示しており、金属間化合物などが生成し始めると、接触角は元に戻らず徐々に小さくなると考えられる。このように、溶融亜鉛液滴と鋼板との接触角は拡張濡れとそれに伴う合金化反応により液滴の広がりを伴いながら減少するため、静滴法による観察でもその平衡接触角を求めることはできない。しかしながら相互溶解度をもたない系においては滴下 0.001sec 前後の接触角は平衡接触角を示すことが報告されており [12)]、液滴と固体基板との接

触直後の振動状態にある接触角は、合金化反応前の亜鉛液滴と鋼板との付着濡れによる平衡接触角と見なすことができる。本実験では基板と滴滴の接触直後から約 0.03sec までは、液滴と黒鉛るつぼの接触や滴下による慣性力が接触角の変化に大きな影響を与えていると考えた。しかし、その後は 0.1sec を過ぎるくらいまではほぼ安定した振動を示しており、この間の接触角は滴下による慣性力や合金化反応の影響をあまり受けていないと考えられる。そこで、0.03sec～0.1sec までの液滴接触角の平均値を初期接触角 $\theta_{initial}$ と定義した。これは反応を伴わない系における平衡接触角とは異なった値を示すと考えられるが、滴下直後の合金化反応による影響をほとんど受けておらず、平衡接触角に相当すると考えた。なお、液滴が振動状態にある時間間隔は、落下に伴う位置エネルギーと運動エネルギーの大きさ、液体の粘度や基板との濡れ性など実験条件に依存するため、上述の引用文献が示す条件である「滴下 0.001sec 前後」と本実験で対象とする振動が継続する時間は大きく異なっている。本実験条件においては 0.03sec～0.1sec までの液滴接触角の平均値を初期接触角と見なしている。

各滴下実験で得られた初期接触角 $\theta_{initial}$ の値を Table 4-3 に示す。この初期接触角の値から Si-Mn 含有鋼板に比べて低炭素鋼では接触角が小さく、濡れ性が良いことがわかる。接触角の値を利用して、(eq.4.1)の Young の式から(eq.4.2)、(eq.4.5)の付着濡れによる付着仕事 Wa を評価することができる。ここで、(eq.4.5)の σ_l に溶融亜鉛の表面張力 [16]を代入し、θ に本実験で得られた初期接触角 $\theta_{initial}$ を代入することによって付着仕事 W_a を求めた。その結果を Table 4-4 に示す。付着仕事の値が大きいほど亜鉛めっきプロセスにおいてめっき浴に浸入した鋼板が亜鉛と付着しやすいことを示している。

Table 4-3　Initial contact angles of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel

		Substrates	
		Low-carbon steel	Si-Mn steel
Initial contact angle $\theta_{initial}$ / degree	Run 1	38	78
	Run 2	42	90
	Average	40	84

Table 4-4　Work of adhesion of liquid Zn to low-carbon steel and Si-Mn steel

	Substrates	
	Low-carbon steel	Si-Mn steel
Work of adhesion W_a / mNm^{-1}	1327	830

4.4.2　拡張速度による評価

基板上に滴下した溶融亜鉛液滴と基板との接触部の半径である接触半径 r の経時変化を Figure 4-13 に示す。ここで、接触半径は滴下した亜鉛液滴の量に依存する値であるので、接触半径 r は Table 4-5 に示す各滴下実験における溶融亜

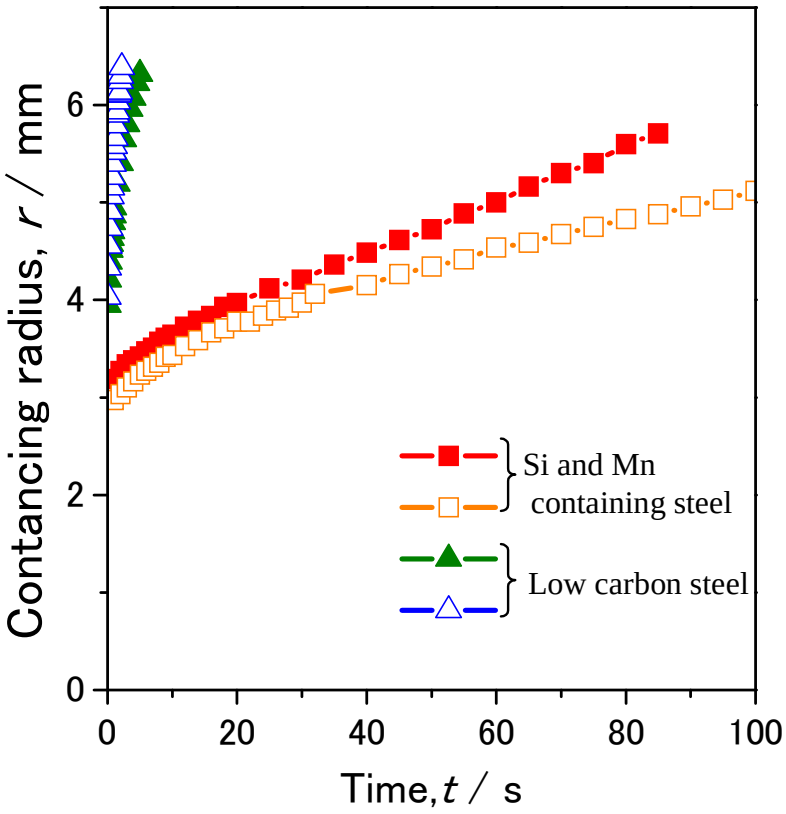


Figure 4-13 Change in contacting radius of liquis Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel with time

鉛の滴下量と、測定温度 600℃における溶融亜鉛の密度 [13]より滴下した液滴の体積を求め、さらに、亜鉛液滴を真球と見なしたときの半径 r_{sph} を基準値として、拡張半径 $R = r / r_{sph}$ に変換した。変換した拡張半径 R の経時変化を Figure 4-14 に示す。本実験では滴下量に大きな差は無かったため、接触半径 r の経時変化と拡張半径 R の経時変化に顕著な差は見られなかった。拡張半径 R はどの

Table 4-5　Mass of liquid Zn droplet in each experiment

		Substrates	
		Low-carbon steel	Si-Mn steel
Mass of a droplet / g	Run 1	0.20	0.26
	Run 2	0.28	0.27

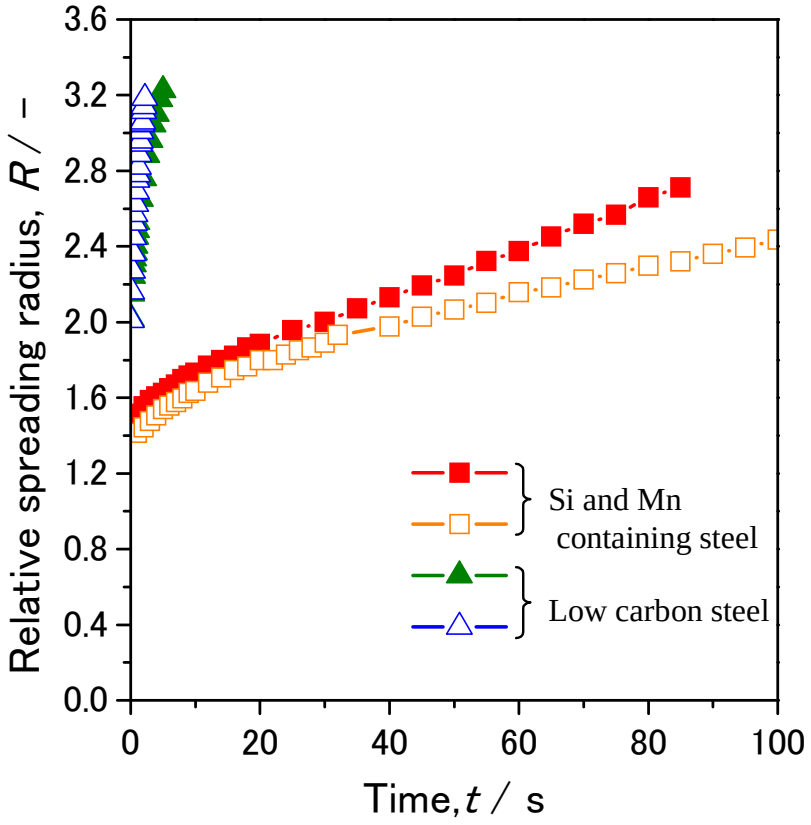


Figure 4-14 Change in relative spreading radius of liquid Zn on low carbon steel and Si-Mn steel with time

条件においても滴下直後に 1 前後の値を取り、時間とともに大きくなる。基板の裏側にまで液滴が濡れ広がることもあるが、液滴の大きさが本実験装置において観察できる範囲を越えるために、拡張半径が約 3 以上では測定を行っていない。

拡張半径 R の時間変化率 dR / dt を拡張速度 V と定義し、拡張速度 V の経時変化を Figure 4-15 に示す。Si-Mn 含有鋼板については縦軸の表示範囲を変えた図も示した。拡張速度は滴下直後に大きな値を示すが、Si-Mn 含有鋼板においては 20 秒程度で一定の値となり、その後は一定の速度で広がる。この拡張速度の大きさは、鋼板の種類によって大きな差があり、低炭素鋼板は Si-Mn 含有鋼板に比べて非常に拡張速度が速いことが明らかとなった。本研究では溶融亜鉛と鋼板との濡れ性をこの拡張速度を用いて定量的に評価することを試みた。なお、炭素鋼に対する拡張速度の時間変化は、その値が一定値になっていないが、これは、炭素鋼に対しては液体亜鉛の拡張が非常に速く、拡張速度が一定になる時間においては、液滴の先端部が本実験装置における観察領域からはみ出して、観察ができなかったためである。

拡張速度ならびに接触角の経時変化から、拡張速度に対する接触角の変化を求めた結果を Figure 4-16 に示す。接触角、拡張速度のいずれにおいても滴下直後は大きな値であるが、時間とともに小さな値となり、特に Si-Mn 含有鋼板における拡張速度は接触角が小さい範囲においてはほぼ一定の値を取ることがわかる。基板上に滴下した亜鉛は、滴下後は慣性力、拡散、合金化反応、表面張力、界面張力の変化などの様々な因子の影響を受けていると考えられる。特に滴下直後は、慣性力の影響を受けつつ、液滴および固体基板の表面張力ならびに固液間界面張力の釣り合いが合金化反応とともに刻々と変化し、その結果、接触角が時間経過とともに変化していると考えられる。一方、拡張終期では、慣性力の影響は消失し、合金化反応に伴って生成している金属間化合物および固体鉄基板の表面張力ならびに液滴の表面張力と固液界面張力が釣り合って接触角が徐々に変化し、拡張速度は拡張濡れとそれに伴う合金化反応による影響を受けていると考えられる。つまり、各鋼板について、低接触角時の一定になった拡張速度は液滴と鋼板との反応による濡れ性を示していると考えられる。

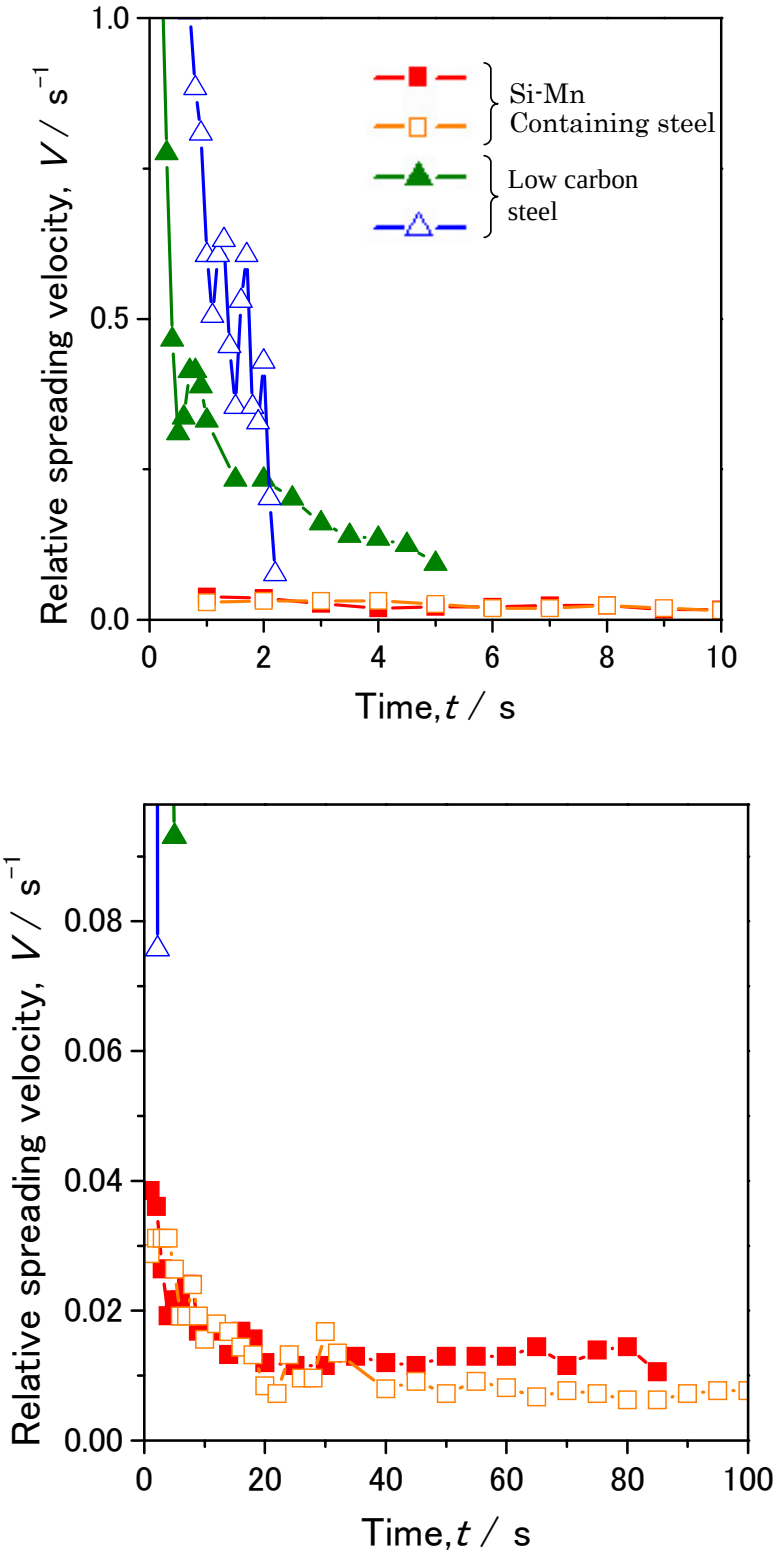


Figure 4-15 Change in relative spreading velocity of liquid Zn on low carbon steel and Si-Mn steel with time

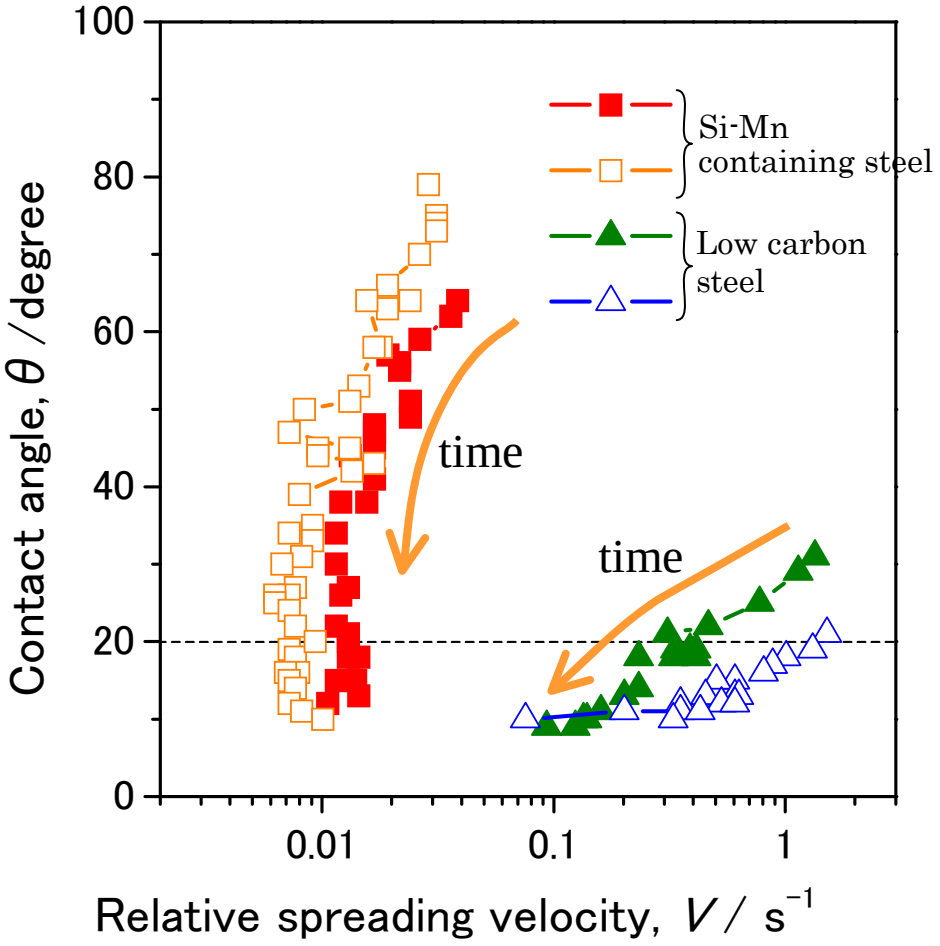


Figure 4-16　Relationship between contact angle and relative spreading velocity

低炭素鋼板では拡張速度が非常に速く、明確に一定の値をとるとは言い難いが、低接触角時の同一の接触角を持つ状態に対する拡張速度を比較することによって拡張濡れ現象とそれに伴う合金化反応による濡れ性の比較ができると考えられる。できるだけ小さな接触角に対して拡張速度を比較することが望ましいと考えられるが、本実験条件下では、特に炭素鋼においては、接触角が 10°の状態は液滴の大きさが観察画面を越えて観察できず、また接触角が 10°程度に小さくなると高速カメラの撮影画面から接触角を精度よく測定することが難しいため、本実験では接触角が 10～30°での拡張速度を用いて、二種類の基板

の反応による濡れ性の比較を行った。その結果を Table 4-6 に示す。同表から、接触角が一定になった際の拡張速度の比較により、低炭素鋼と溶融亜鉛の拡張濡れ現象による濡れ性は Si-Mn 含有鋼板に比べ 10～100 倍良好であると評価できる。

Table 4-6　Relative spreading velocity at 10～30 degrees of contact angle of Liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel

		Substrates	
		Low-carbon steel	Si-Mn steel
Relative spreading velocity V / s^{-1}	Run 1	0.09～1.0	0.010
	Run 2	0.08～1.1	0.008
	Average	0.09～1.1	0.009

4.5　結言

本章では、「溶融 Zn と鋼板との動的濡れ性の評価方法」の確立を目的に静滴法を用いて、溶融亜鉛と鋼板との動的濡れ挙動を観察することにより、その濡れ性を定量的に評価することを試みた。結果をまとめると以下のとおりである。

（１）溶融亜鉛の滴下直後の接触角を観察することにより、濡れ性を評価することができた。滴下直後の接触角変化に対し、その平均値を初期接触角と定義し、この初期接触角から求められる付着仕事により、本実験条件では Si、Mn が鋼板に添加されることにより、その濡れ性が悪化することを評価できた。

（２）基板に濡れ広がる液滴の半径の時間変化を測定し、拡張半径ならびにその時間変化である拡張速度を定義した。液滴の拡張終期の低接触角時の拡張速度を測定することにより、拡張濡れ現象による濡れ性を評価することができ、前述の初期接触角を用いた評価と同様に、本実験条件では鋼板に Si、Mn が添加されることにより、その濡れ性が悪化することが明らかとなった。

4.6　参考文献

1) Y.Suzuki, Y.Tobiyama and T.Katou：CAMP-ISIJ、13（2000）、591

2) Y.Suzuki, K.Kyouno and T.Katou：CAMP-ISIJ、15（2002）、1123

3) A.I. Rusanov and V.A. Prokhorov, "Interfacial Tensiometry", Elsevier, New York, (1996)., p.84.

4) N. Ebrill、Y. Durandet、L. Strezov：Metall. Mater. Trans. B, 31B（2000）1069

5) Y.Chung, J.Wang, J.M.Toguri：IRON & STEELMAKER、JULY 2001 6

6) S.Hara and H.Asano：CAMP-ISIJ, 5（1992）1737

7) Ping Shen, Hidetoshi Fujii, Taihei Matsumoto, Kiyoshi Nogi：Scriipta Materialia, 49(2003), 563

8) N.Eustathopoulos：Acta mater., 46(1998), 2319

9) K, Landry, N.Eustathopoulos：Acta. mater., 44(1996), 3923

10) A. Mortensen, B. Drevet, N. Eustathopoulos：Scripta Materialia, 36(1997), 645

11) E. Saiz, R. M. Cannon, A. P. Tomsia：Acta Mater., 48(2000), 4449

12 N. Eustathoupoulos：Wettability at High Temperatures　(1999).

13) T. Iida and R. I. L. Guthrie　：The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press , Oxford (1988)

第5章 溶融亜鉛の濡れ性に対する鋼中 Si,Mn の影響に対する定量的評価への取り組み

5.1 緒言

高張力鋼板には Si や Mn などの固溶強化元素が添加されているが、Si,Mn 等の酸素と親和力の強い元素を含有する鋼は溶融亜鉛めっきとの濡れ性を低下させ、合金化反応を遅くすることが知られている。この濡れ性の悪化を改善するためには、溶融亜鉛と鋼板との濡れ性を詳細に知る必要がある。

前章ではハイスピードカメラを用いることによって亜鉛液滴と鋼板が接触する瞬間から、亜鉛液滴が鋼板上を広がる様子、ならびに液滴の形状変化を観察した。滴下直後の接触角を鋼板と亜鉛液滴の合金化反応前の接触角と考え、接触直後の接触角の平均値を平衡接触角に相当する初期接触角として評価し、また、濡れが進み、接触角が小さくなった時の液滴の拡張は合金化反応によりその速度が決められると考え、この低接触角時の拡張速度を用いて反応による濡れ性を評価した。本手法により、Si,Mn が鋼板に添加されることにより、その濡れ性が悪化することを定量的に評価できることを報告した。

本章では、Si,Mn 含有量を変化させた種々の組成の鋼板を使って、溶融亜鉛の動的濡れ性に及ぼす鋼中 Si,Mn の影響について調査した結果を報告する。

5.2 実験方法

5.2.1 試料

本実験では、Si,Mn 含有鋼を用いて前章と同じ手法にて溶融亜鉛の濡れ性実験を行った。各基板試料（鋼板）は Table 5-1 に記すように Fe を基材として Si,Mn 含有量を種々変化させ、真空融解炉にて所定の組成に調整した鋼塊を作製した、この鋼塊を 4mm まで熱間圧延(加熱温度（Soaking Temperature）：1230℃、最終圧延温度（Finishing Temperature）：900℃、巻取り相当処理温度（Coiling

Temperature）：720℃)した後に冷間圧延（4mm→1mm）を行った後、実験に用いる 20mm×20mm の基板に切り出した。表面の酸化物の影響を取り除くために 1500 番の研磨紙で基板表面を研磨した後、アルミナ粉末で研磨し、基板の液滴滴下面を鏡面とし、更に、脱脂、乾燥して基板とした。

滴下試料は、前章で用いたのと同じ和光純薬製、JIS 特級の亜鉛ロッドを用いた。亜鉛ロッドは実験毎に 2～3g の大きさに切り出し、研磨、洗浄後に使用した。

Table 5-1　Composition of Si-Mn steel.

<table>
<tr><th></th><th>C</th><th>Si</th><th>Mn</th><th>Al</th><th>P</th><th>S</th></tr>
<tr><td>Sub. 1</td><td rowspan="16">0.05</td><td>0.01</td><td rowspan="4">0.50</td><td rowspan="16">0.03</td><td rowspan="16">0.01</td><td rowspan="16">0.002</td></tr>
<tr><td>Sub. 2</td><td>0.50</td></tr>
<tr><td>Sub. 3</td><td>1.00</td></tr>
<tr><td>Sub. 4</td><td>1.50</td></tr>
<tr><td>Sub. 5</td><td>0.01</td><td rowspan="4">1.00</td></tr>
<tr><td>Sub. 6</td><td>0.50</td></tr>
<tr><td>Sub. 7</td><td>1.00</td></tr>
<tr><td>Sub. 8</td><td>1.50</td></tr>
<tr><td>Sub. 9</td><td>0.01</td><td rowspan="4">1.50</td></tr>
<tr><td>Sub. 10</td><td>0.50</td></tr>
<tr><td>Sub. 11</td><td>1.00</td></tr>
<tr><td>Sub. 12</td><td>1.50</td></tr>
<tr><td>Sub. 13</td><td>0.01</td><td rowspan="4">2.00</td></tr>
<tr><td>Sub. 14</td><td>0.50</td></tr>
<tr><td>Sub. 15</td><td>1.00</td></tr>
<tr><td>Sub. 16</td><td>1.50</td></tr>
</table>

5.2.2 実験装置と滴下実験について

滴下実験に使用した炉の概略図を Figure 5-1 に示す。基板は Figure 5-1 に示す炉の中央部、黒鉛台の上に設置し、その上部には亜鉛を溶融・滴下するための黒鉛製るつぼを設置した。このるつぼの底部には液滴を滴下させるために直

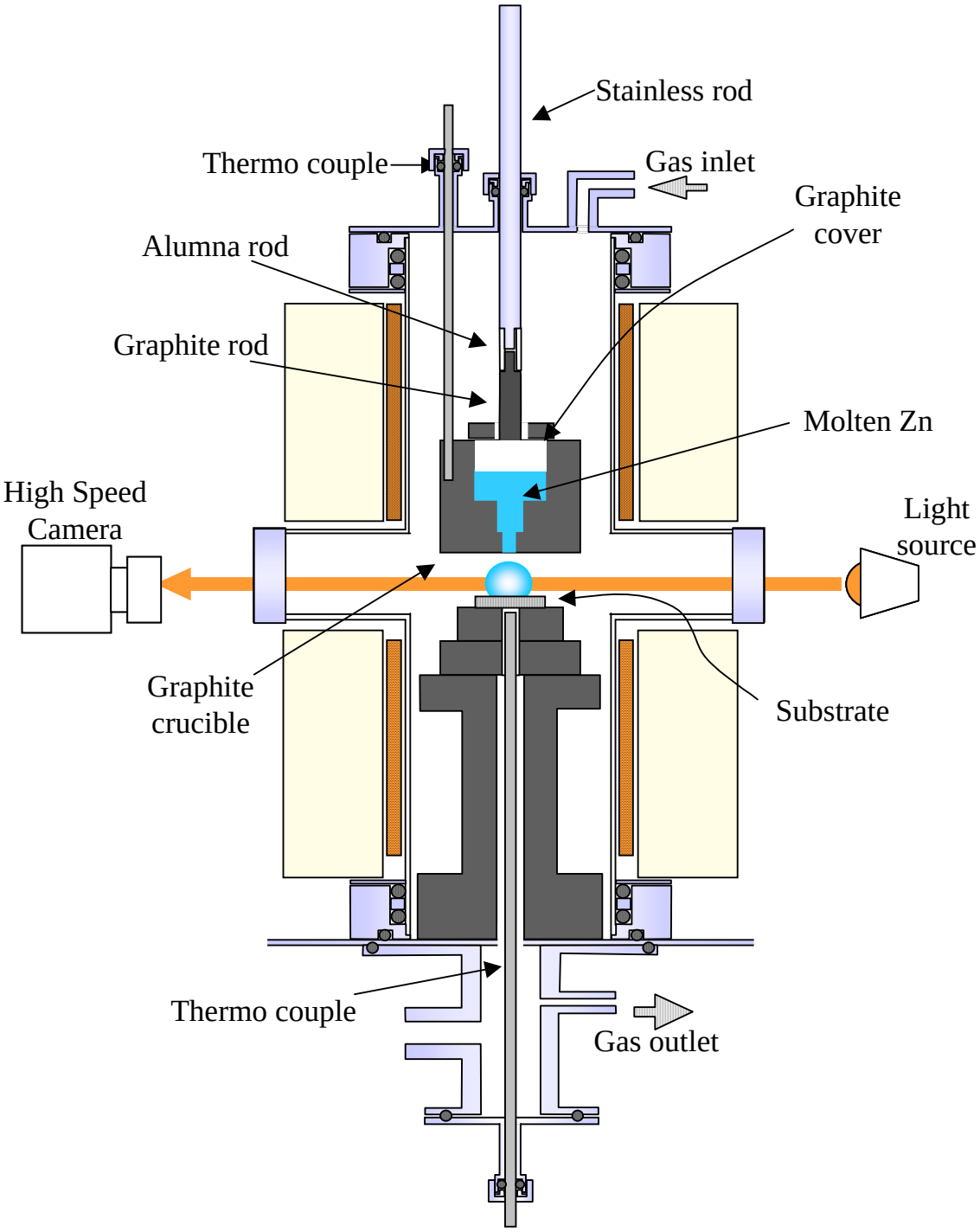


Figure 5-1 Schematic diagram of experimental setup of sessile drop method.

径 1.5mm の穴が開いており、上部のロッドを操作することによって液滴を滴下することができる。また、るつぼ内にて亜鉛が溶解した後、観察窓へ亜鉛が蒸着することを考慮して、るつぼには蓋を取り付け密閉状態とした。炉内に基板、亜鉛を設置した後、炉内を H_2 ガスに置換し、Figure 5-2 に示す温度プロファイルに従って 600℃まで昇温し、30 分保持の後、亜鉛液滴を鋼板上 6mm の高さから滴下させた。温度の制御については亜鉛を溶融する黒鉛るつぼの温度制御と基板の温度制御に分けて、上下 2 箇所に Ni-Cr 発熱体を設置し、それぞれ独立して温度制御を行った。ここで、工業的な溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスとは異なった条件下にあるが、本研究では、Si-Mn 含有鋼基板上の溶融亜鉛の動的な濡れ挙動の定量的評価の確立を目的とする観点から、亜鉛液滴表面に酸化物が生成せず Si,Mn 添加鋼の表面に Si,Mn 選択酸化物が生成する条件にて実験を行った。

滴下した亜鉛液滴の挙動は観察窓からハイスピードカメラを用いて秒間 250 コマの速度で撮影した。また、撮影した画像から接触角 θ 、そして液滴と基板との接触部の半径である接触半径 r の測定を行った。

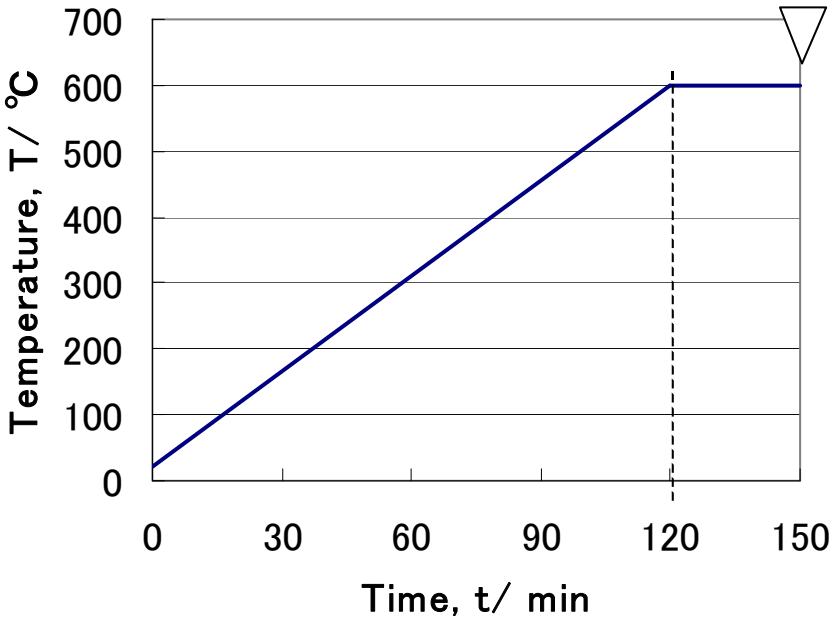


Figure 5-2 Temperature profile of the experiment.

5.3　結果と考察

5.3.1　合金化反応を伴わない初期の濡れ性

Si 濃度を変化させた 1.0mass%Mn 鋼を用いて滴下直後の液滴が振動している滴下後 0.1s 以下の間における溶融亜鉛液滴と鋼板との接触角の時間変化を Figure 5-3 に示す。また、接触角が 20°前後までの充分小さな値を示すまでの接触角の経時変化を Figure 5-4 に示す。ここで、Figure 5-3、Figure 5-4 共に同一条件で２点ずつある測定点が示されているが、これは各条件で２回測定した結果を示しているためである。また、Figure 5-3、Figure 5-4 からわかるよう

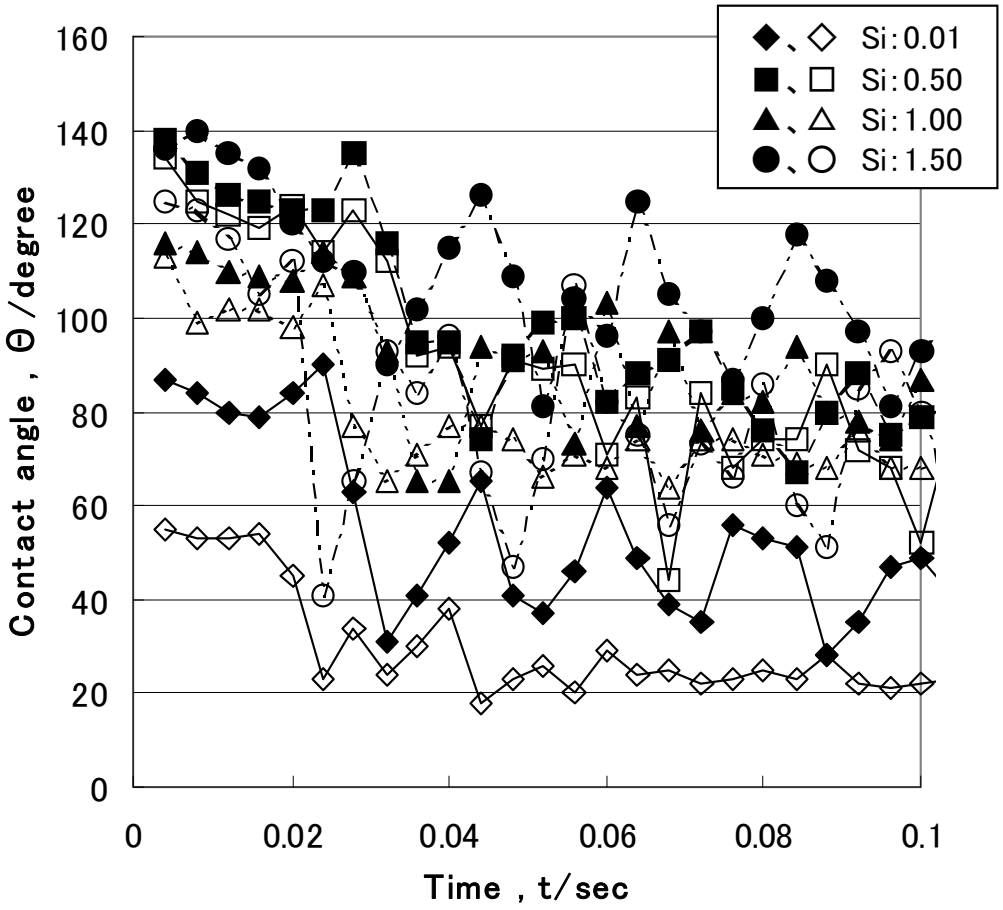


Figure 5-3　Change in initial contact angle of liquid Zn on various Si-1.0mass%Mn steels with time.

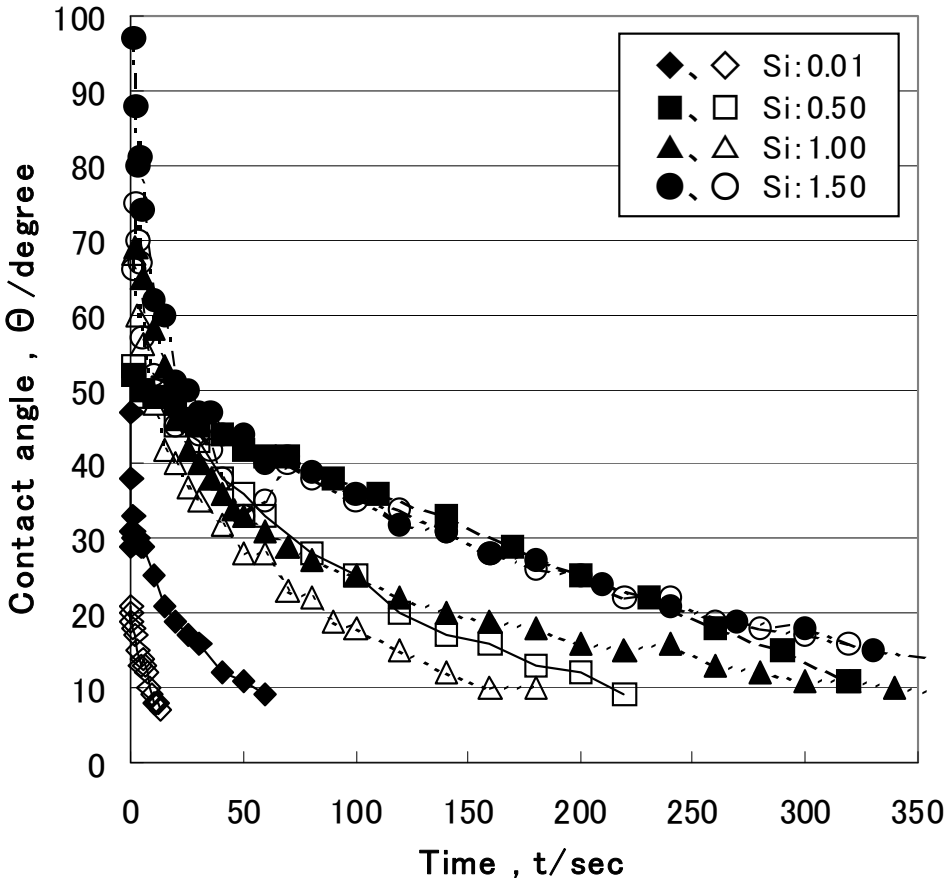


Figure 5-4 Change in contact angle of liquid Zn on various Si-1.0mass%Mn steels with time.

に接触角の測定誤差は約 10° であった。滴下直後は液滴が振動しているが、その後接触角は時間とともに減少する。さらに、同一条件下での結果にも差があるが、鋼板の Si 濃度が高くなるにつれて滴下直後の接触角が大きく、また接触角が減少する速度は小さくなる傾向を示している。

前章と同様に振動している液滴の接触角の平均値を初期接触角 θ initial と定義した。各滴下実験で得られた初期接触角を Figure 5-5 に示す。ここで、Figure 5-5 の初期接触角は各 2 回測定したデータの平均値を示す。Si 濃度が高くなるにつれ初期接触角は大きくなることがわかる。また、Mn 濃度の影響は本実験範囲

からは明確には認められなかった。

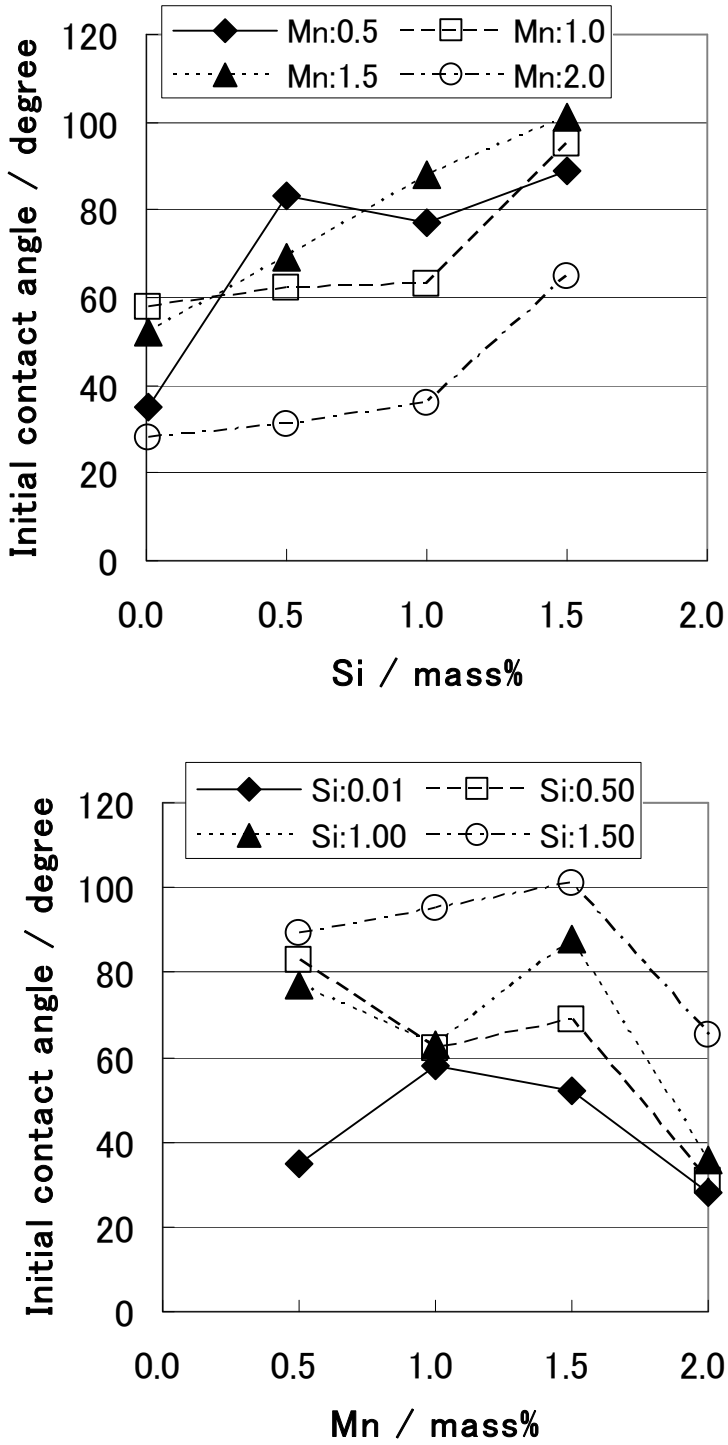


Figure 5-5　Initial contact angle of liquid Zn on various Si-Mn steels.

接触角の値を利用して、4 章の(4-5)式を用いて付着仕事 Wa を評価した。得られた付着仕事の鋼中 Si,Mn 濃度依存性を等高線図で記載した結果を Figure 5-6 に示す。ここで Figure 5-6 の付着仕事は各 2 回実験して得られた値の平均値を示している。付着仕事の値が大きいほど亜鉛めっきプロセスにおいてめっき浴に浸入した鋼板が亜鉛と付着しやすい、つまり、濡れ易いことを示していると考えている。付着仕事は Si 濃度が高くなるにつれ小さくなり、鋼板と亜鉛との初期の濡れ性が低下する傾向が見られる。一方、Mn 濃度の影響については本実験範囲では明確にはわからなかったが、Mn : 1.0mass%時および Mn : 2.0mass%時には高 Si まで付着仕事が比較的大きい傾向が見られた。工業的な溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセス相当で濡れ性に及ぼす鋼中 Si,Mn 依存性の知見として、Mn 添加量が多くなるに従い酸化物形態が変化し、たとえば Si:0.5mass%時には Mn : 0.5～1.0mass%の範囲内で良好な濡れ性が得られることが知られている [1)]。

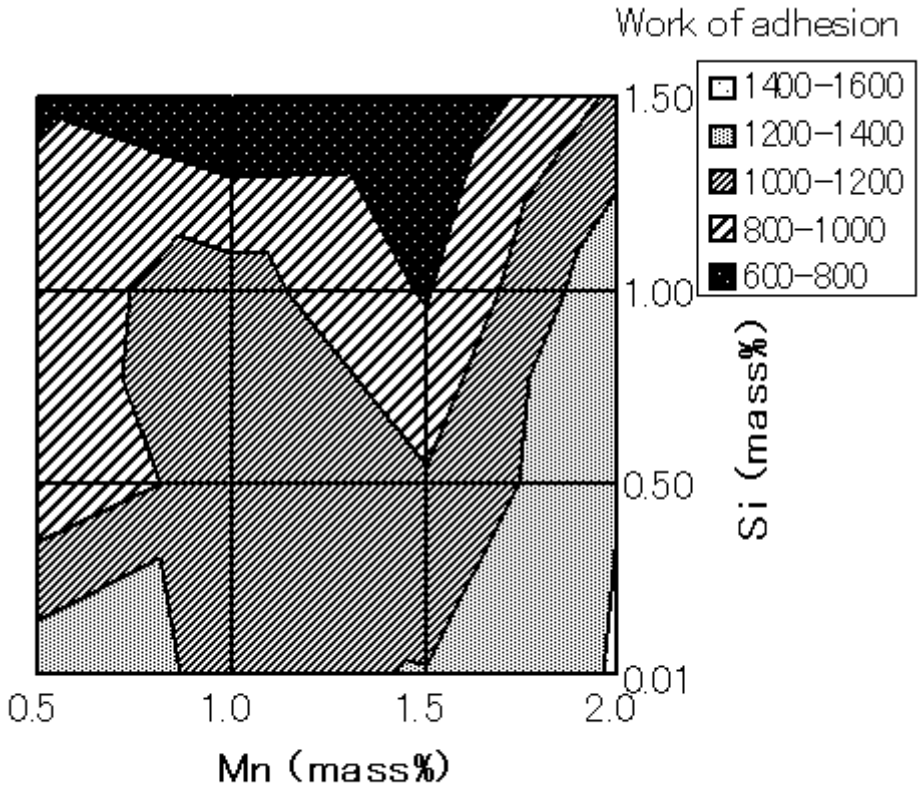


Figure 5-6　Work of adhesion of liquid Zn on various Si-Mn steels.

この報告と本実験結果を比較すると約 1mass%Mn を添加した場合に高 Si 濃度まで良好な濡れ性が得られる傾向が認められる部分では同様であるが、本実験で得られた Mn:2.0mass%において高 Si 濃度まで良好な濡れ性が得られた結果については異なっている。これらの差としては雰囲気などが異なるために表面酸化物の組成・形態なども異なることなどが考えられる。

5.3.2　合金化反応を伴う濡れ性

Figure 5-3、Figure 5-4 に示すように、ほぼ一定の値を中心に接触角が振動している 0.03s～0.1s の間以降においては、時間とともに接触角が低下している。これは溶融亜鉛と鋼板との間の合金化反応の影響と考えている。1.0mass%Mn 鋼の各 Si 濃度における基板上に滴下した溶融亜鉛液滴と前章で定義した拡張半径 R の経時変化を Figure 5-7 に示す。拡張半径 R は基板との接触部の半径である接触半径 r を用いて各滴下実験における溶融亜鉛の滴下量と、測定温度 600℃における溶融亜鉛の密度[2)]より滴下した液滴の体積を求め、さらに、亜鉛液滴を真球と見なしたときの半径 rsph を基準値として、拡張半径 R = r / rsph に変換することによって算出した。また、Figure 5-7 において同一条件で 2 点ずつ測定点が示されているが、これは各条件とも 2 回実験した結果を示しているためである。拡張半径 R はいずれの条件においても滴下直後に 1 前後の値を取り、時間とともに大きくなるが、Si 濃度の増加に伴い、同じ半径に至るまでの時間が増加し、また、その変化率は小さくなることがわかる。ここで、本実験でも基板の裏側にまで液滴が濡れ広がることもあるが、液滴の大きさを本実験装置で観察できる範囲を越えるために、拡張半径が約 3 以上では測定を行っていない。

1.0mass%Mn 鋼の各 Si 濃度における拡張半径 R の変化率 dR / dt を拡張速度 V と定義し、拡張速度 V の経時変化を Figure 5-8 に示す。いずれの鋼板に関しても拡張速度は滴下直後に大きな値を示すが、比較的早い時間で一定の値となり、その後は一定の速度で広がる。この拡張速度に関しては、その値が一定になる時間、ならびに一定になった値は鋼板の種類によって差があり、拡張速度

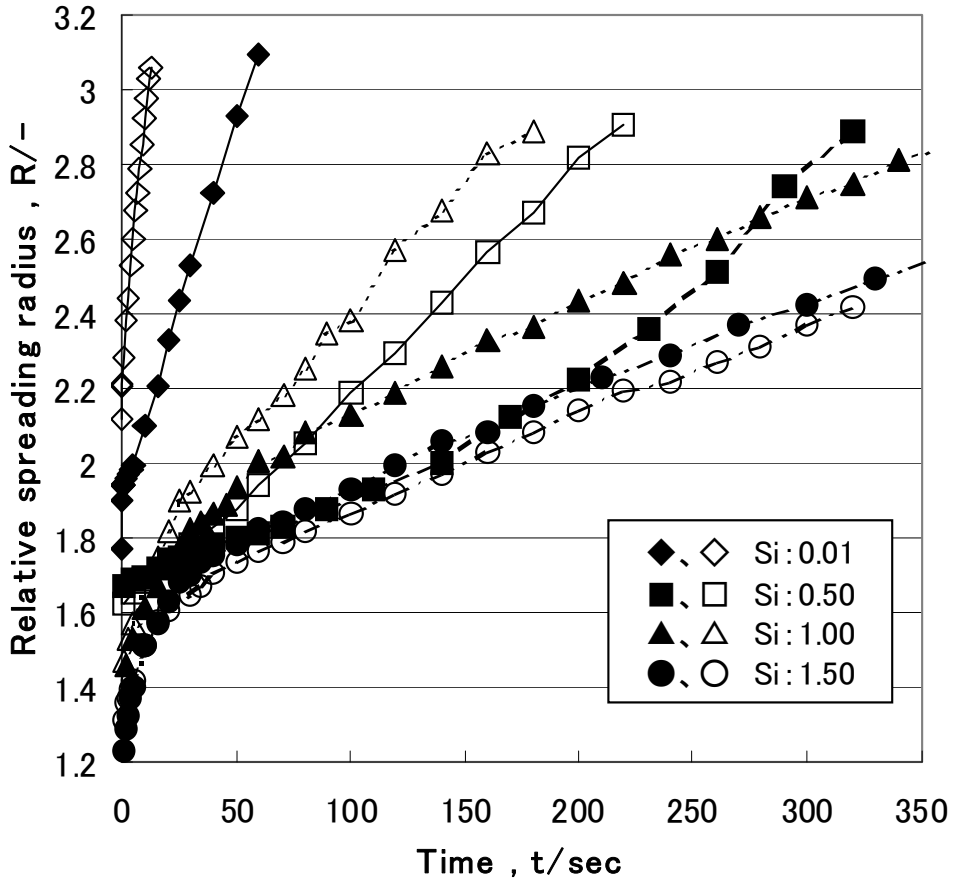


Figure 5-7 Change in relative spreading radius of liquid Zn on various Si-1.0mass%Mn steels with time.

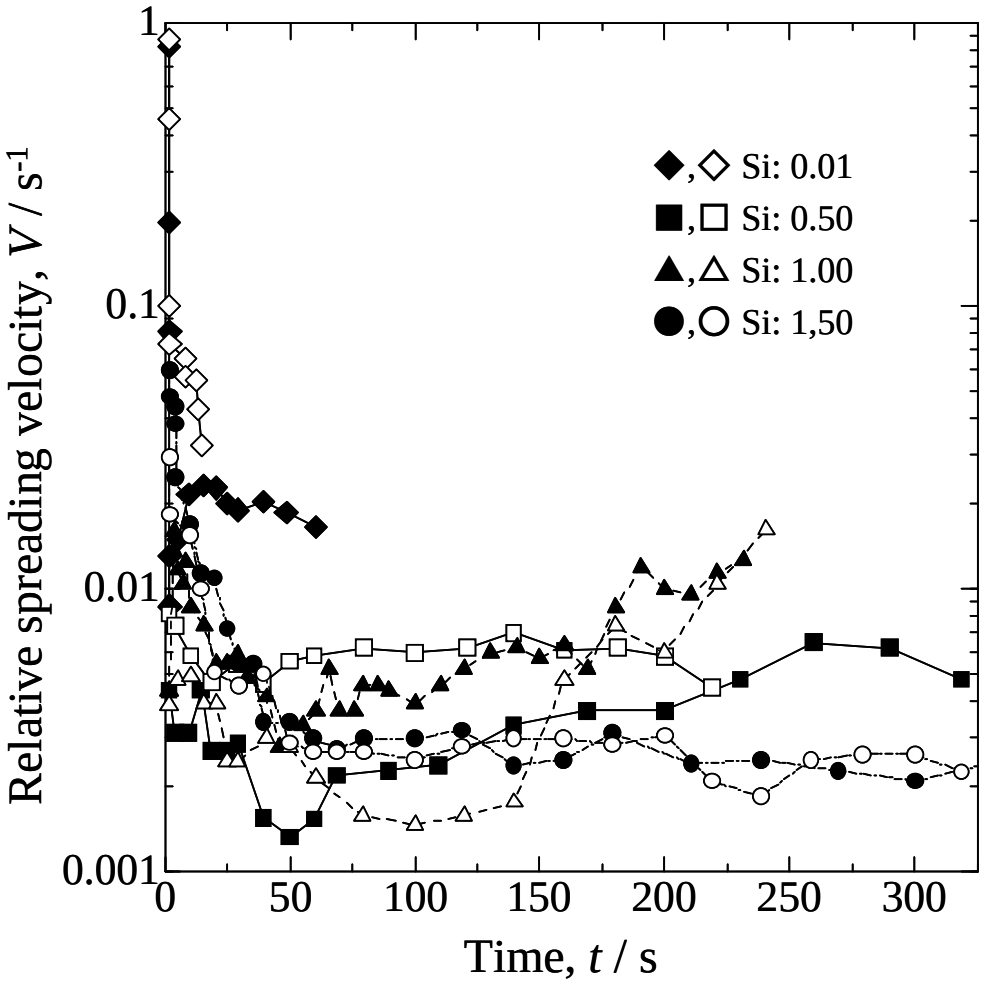


Figure 5-8 Change in relative spreading velocity of liquid Zn on various Si-1.0mass%Mn steels with time.

に関しても Si 濃度が高くなるにつれ速度が遅くなることがわかる。本研究では溶融亜鉛と鋼板との合金化反応を伴う濡れ性に及ぼす Si,M n の影響を本研究で定義したこの拡張速度を用いて定量的に評価することを試みた。

拡張速度ならびに接触角の経時変化から、拡張速度に対する接触角の変化を求めた結果を Figure 5-9 に示す。接触角、拡張速度のいずれにおいても滴下直後は大きな値であるが、時間とともに小さな値となり、拡張速度は接触角が 10～30°の範囲においてはほぼ一定の値を取ることがわかる。基板上に滴下した亜鉛は、滴下直後は慣性力、拡散速度、合金化反応、表面張力、界面張力の変化などの様々な因子の影響を受けていると考えられる。特に滴下直後は、慣性

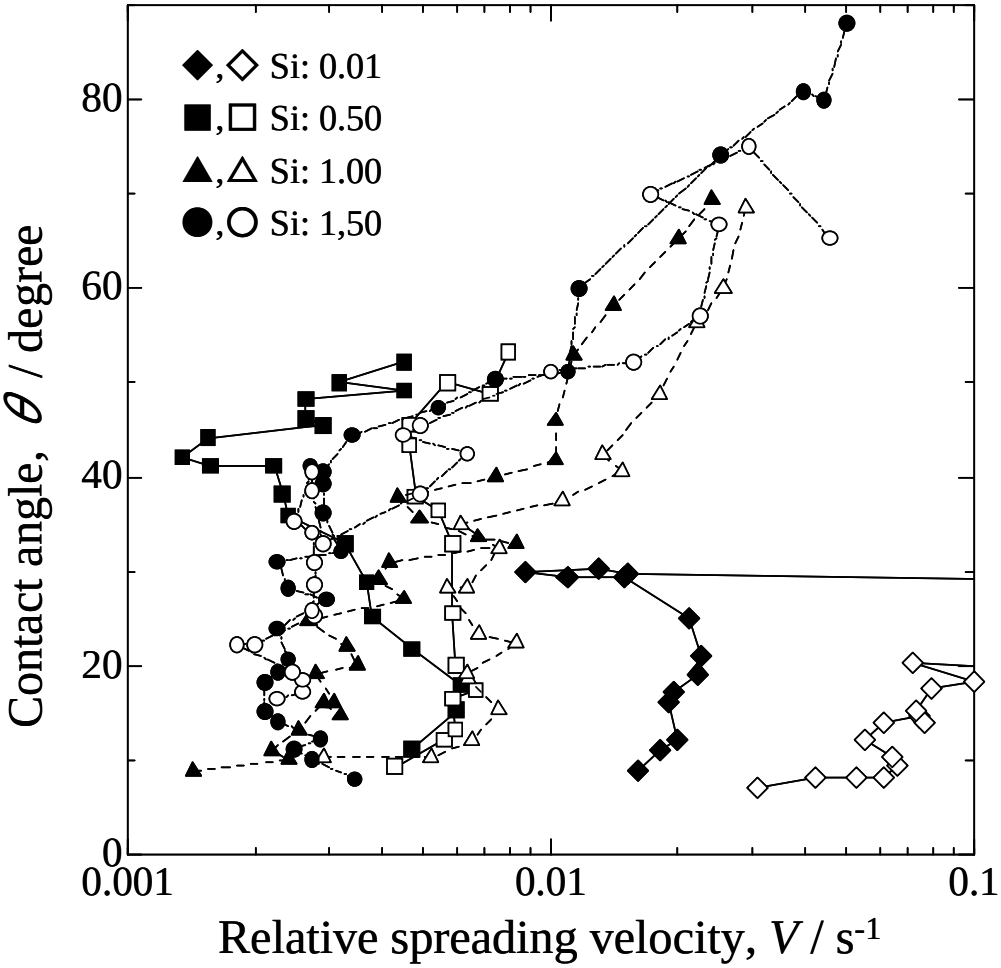


Figure 5-9 Relationship between contact angle and relative spreading velocity on various Si-1.0mass%Mn steels.

力の影響を受けつつ、液滴および固体基板の表面張力ならびに固液間界面張力の釣り合いが合金化反応とともに刻々と変化し、その結果、接触角が時間経過とともに変化していると考えられる。一方、拡張終期では、慣性力の影響は消失し、合金化反応に伴って生成している金属間化合物および固体鉄基板の表面張力ならびに液滴の表面張力と固液界面張力が釣り合って接触角が徐々に変化し、拡張速度は拡張濡れとそれに伴う合金化反応による影響を受けていると考えられる。つまり、各鋼板について、低接触角時の一定になった拡張速度は液滴と鋼板との反応による濡れ性を示していると考えられる。本研究ではほぼ一

定の拡張速度となっている接触角が 20°での拡張速度の値を用いて、濡れ性の Si,Mn 濃度依存性の評価を行った。Figure 5-10 に接触角 20°の拡張速度から鋼中 Si,Mn 依存性を等高線図で記載した結果を示す。ここで、Figure 5-10 の拡張速度は各 2 回実験して得られた値の平均値である。鋼中 Si 濃度が増加するに伴い、合金化反応による濡れ性が悪化することが分かる。また、Si≧0.50mass%では Mn 濃度が高くなるにつれ合金化反応による濡れ性は向上する傾向を示している。

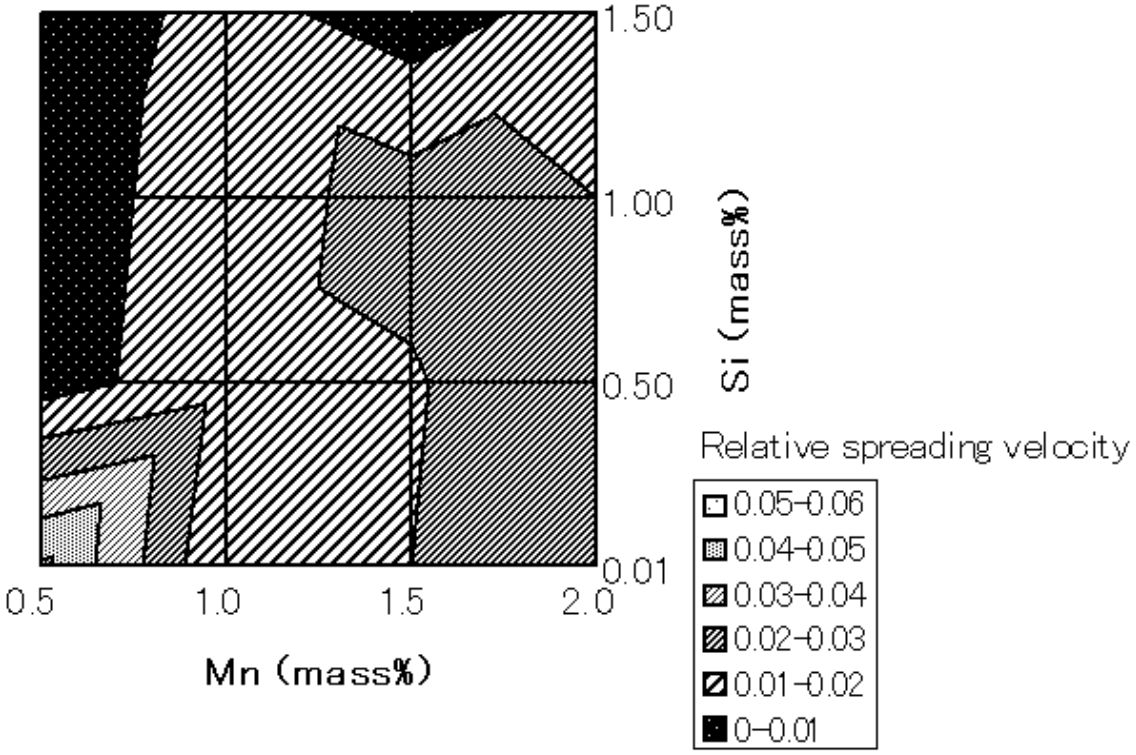


Figure 5-10 Relative spreading velocity on various Si-Mn steels.

5.4　結言

本章では、前章で提案した濡れ性評価方法を用い、Si,Mn 含有量を変化させた種々の組成の鋼板を使って、溶融亜鉛の動的濡れ性に及ぼす鋼中 Si,Mn の影響について調査し、その濡れ性を定量的に評価することができた。得られた結果は以下のとおりである。

（１）滴下直後の接触角変化に対し、その平均値を初期接触角と定義し、この初期接触角から求められる付着仕事によって合金化反応を伴わない初期過程の濡れ性を評価した。本実験条件では Si が鋼板に添加されることにより、初期濡れ性が悪化するが、Mn 濃度については本実験結果から明確な影響は認められなかったが、Mn：1.0mass%時には高 Si まで付着仕事が高くなる傾向が見られた。

（２）液滴の拡張終期の低接触角時の拡張速度を測定することにより、溶融亜鉛と鋼板との合金化反応による濡れ性を評価した。本実験条件では、鋼中 Si 濃度が増加するに伴い、合金化反応による濡れ性が悪化することがわかった。また、Si≧0.50mass%では Mn 濃度が高くなるにつれ合金化反応による濡れ性が向上する傾向が認められた。

5.5　参考文献

1) K.Nishimura, Y.Odashima and Y.Hirano：CAMP-ISIJ、12（1999）、551
2) The Physical Properties of Liquid Metals、T. Iida and R. I. L. Guthrie、(1988)

第６章　結論

本研究では、Si,Mn を含有する鋼への溶融亜鉛めっき性を改善するために、Si,Mn 鋼を基本組成として Ni,Cu を鋼中に添加することで、鋼板表層部に形成される酸化物形態を変化させてめっき性改善や合金化速度向上を図ることを第一の目的とした。更に、本研究では静滴法を用いて、鋼板上の溶融溶融液滴の挙動を観察することによって、Si,Mn 含有鋼板と溶融亜鉛との動的濡れ性を評価することを第二の目的とした。得られた結果は以下の通りである。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、目的、そして本論文の構成について述べた。

第 2 章は NOF（無酸化炉）方式での Si,Mn 含有鋼板の溶融亜鉛めっき性改善を目的として鋼中への Ni,Cu 添加について検討した結果について述べており、以下のことが明らかとなった。

（１）Si,Mn 鋼への Ni 添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し不めっきが抑制される。さらに、溶融亜鉛めっき後の合金化反応が促進される。

（２）Si,Mn 鋼への Ni,Cu 複合添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し合金化反応が促進される。

（３）Si,Mn 鋼への Cu 単独添加では溶融亜鉛の濡れ性向上効果は見られない。

（４）Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度の改善効果は鋼中 Si 濃度が高くなると小さくなる。

（５）Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっき前の焼鈍時に還元鉄層の直下に生成する Si,Mn 酸化物量が減少するとともに Si,Mn 酸化物が分断化されて存在するなどの形態変化が生じる。これらが、Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっきの濡れ性向上および合金化反応促進の要因と考えられる。

第 3 章では All-RTF（ラジアントチューブ加熱）方式での Si,Al,Mn 含有鋼板の溶融亜鉛めっき性改善を目的として鋼中への Ni,Cu 添加について検討した結果について述べており、以下のことが明らかとなった。

（1）Si,Al,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し、不めっきが抑制される。さらに、溶融亜鉛めっき後の合金化反応が促進される。

（2）Si,Al,Mn 鋼への Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度の改善効果は鋼中 Si 濃度および Al 濃度が高くなると小さくなる。

（3）Si,Al,Mn 鋼への Ni,Cu 添加により溶融亜鉛めっき前の焼鈍時に鋼板表面に生成する Si-Al-Mn 酸化物量が減少するとともに酸化物が分断されて存在するなどの形態変化が生じる。これらが Ni,Cu 添加による溶融亜鉛めっきの濡れ性向上および合金化反応促進の要因と考えられる。

第 4 章は高速撮影カメラを用いて亜鉛液滴と鋼板が接触する瞬間から、亜鉛液滴が鋼板上を広がる様子、ならびに液滴の形状変化を観察し、滴下直後の接触角、さらに液滴の拡張速度を定義することにより動的濡れ性を定量的に評価することを試みた結果について述べており、以下のことが明らかとなった。

（1）溶融亜鉛の滴下直後の接触角を観察することにより、濡れ性を評価することができた。滴下直後の接触角変化に対し、その平均値を初期接触角と定義し、この初期接触角から求められる付着仕事により、本実験条件では Si、Mn が鋼板に添加されることにより、その濡れ性が悪化することを評価できた。

（2）基板に濡れ広がる液滴の半径の時間変化を測定し、拡張半径ならびにその時間変化である拡張速度を定義した。液滴の拡張終期の低接触角時の拡張速度を測定することにより、拡張濡れ現象による濡れ性を評価することができ、前述の初期接触角を用いた評価と同様に、本実験条件では鋼板に Si、Mn が添加されることにより、その濡れ性が悪化することが明らかとなった。

第 5 章は種々の組成の Si-Mn 含有鋼板と溶融亜鉛との動的濡れ性について、滴下直後の接触角変化から求められる付着仕事と液滴の拡張先端部の速度である拡張速度の 2 種類の指標を用いて、濡れ性に対する鋼板中 Si および Mn 濃度依存性について評価した結果について述べており、以下のことが明らかとなった。

（1）滴下直後の接触角変化に対し、その平均値を初期接触角と定義し、この初期接触角から求められる付着仕事によって合金化反応を伴わない初期過程の濡れ性を評価した。本実験条件では Si が鋼板に添加されることにより、初期濡れ性が悪化するが、Mn 濃度については本実験結果から明確な影響は認められなかったが、Mn：1.0mass%時には高 Si まで付着仕事が高くなる傾向が見られた。

（2）液滴の拡張終期の低接触角時の拡張速度を測定することにより、溶融亜鉛と鋼板との合金化反応による濡れ性を評価した。本実験条件では、鋼中 Si 濃度が増加するに伴い、合金化反応による濡れ性が悪化することがわかった。また、Si≧0.50mass%では Mn 濃度が高くなるにつれ合金化反応による濡れ性が向上する傾向が認められた。

本研究で見出した Si,Mn 鋼への Ni,Cu 添加は、添加元素により Si,Mn 鋼の表面酸化物形態を変化させてめっき性が改善できることを見出したという観点から非常に有益な知見と考えている。本研究の知見を用いて強度 590MPa／780MPa 級高延性型鋼板が実用化された（種植　隆浩、金子　勝吉、高田　良久、伊丹　淳：2004 秋季大会自動車技術会学術講演会前刷集 No82-04,P1）。ただし、工業的な面から見ると鋼板成分に制約が受けることや経済性に課題が残されている。

静滴法による溶融亜鉛と各種鋼板との濡れを評価することは非常に困難であるが、本研究において、液滴の濡れ挙動を観察することによって、動的濡れとして濡れ性を評価することができた。現時点では温度履歴、雰囲気など工業プロセスでの状態を再現できないなど、この動的濡れの評価にも様々な欠点があるものの、過去の評価方法と異なり、濡れの様子を直接観察できるという大きな利点があると考えている。

本研究で得られた知見を基にして、鋼板成分、酸化物の組成・状態・量などの濡れ性悪化の原因および溶融亜鉛の濡れ挙動に関する基礎検討に関して今後更に詳細な情報が得られれば、更なる研究発展が期待されるとともに実用上も非常に大きな貢献に繋がると考えている。

謝辞

本研究の機会を与えていただいた上に、本研究を進めるに当たりまして、多大なるご助言、ご指導を頂きました大阪大学大学院工学研究科教授 田中敏宏博士に大変感謝しております。また、副査として様々なご助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科教授　藤本愼司博士ならびに安田秀幸博士に深く感謝いたします。

種々の研究活動、発表などにおいてご協力、ご指導いただきました新日本製鐵株式会社八幡技術研究部　末廣正芳博士（現鉄鋼研究所加工技術研究開発センター）、黒崎將夫氏、瀬沼武秀博士（現岡山大学工学部機械工学科教授）、先端技術研究所解析科学研究部　杉山昌章博士、池松陽一博士（現技術開発本部技術開発企画部）、田中幸基博士を始めとする八幡技術研究部、八幡製鐵所薄板部、名古屋支店および九州テクノリサーチ株式会社の関係者の方々に心より感謝の意を表します。

本研究の実験、考察に対してご協力いただきました、Korea University M.S.E. Assistant Prof. 李俊昊博士、島田俊輔氏（現 JFE スチール株式会社）をはじめとする田中研究室の皆様に感謝の意を表します。

本論文に関係する発表論文

1) Y.Takada, M.Suehiro, M.Sugiyama and T.Senuma : Tetsu-to-Hagane,92(2006),21
2) Y.Takada, M.Suehiro, Y.Ikematsu and K.Tanaka：Tetsu-to- Hagane,94 (2008),173
3) Y.Takada, M.Suehiro, M.Sugiyama, K.Honda and A.Itami : Nippon Steel Giho,381(2004),66
4) Y.Takada, M.Suehiro, M.Sugiyama, K.Honda and A.Itami : Nippon Steel Technical Report,91(2005),73
5) S.Shimada, Y.Takada, J.Lee and T.Tanaka : Tetsu-to-Hagane, 93(2007),15
6) Y.Takada, S.Shimada, J.Lee, M.Kurosaki and T.Tanaka : Tetsu-to-Hagane, 93(2007),532
7) S.Shimada, Y.Takada, J.Lee and T.Tanaka : ISIJ International,48(2008), 1246
8) Y.Takada, S.Shimada, J.Lee M.Kurosaki and T.Tanaka : ISIJ International , now on print

本論文に関係する特許

1) P-4150277：プレス成形性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法
2) P-4044795：表面性状とプレス成形性に優れた高強度鋼板および高強度めっき鋼板、ならびにそれらの製造方法
3) P-3990539：メッキ密着性およびプレス成形性に優れた高強度溶融亜鉛メッキ鋼板および高強度合金化溶融亜鉛メッキ鋼板およびその製造方法
4) P-3809074：めっき密着性およびプレス成形性に優れた高強度溶融亜鉛系めっき鋼板およびその製造方法

高強度鋼板と溶融亜鉛との濡れと反応に関する研究

高田　良久