OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	溶融亜鉛の動的濡れ性に及ぼす鋼中Ｓｉ、Ｍｎの影響
Author(s)	高田, 良久; 島田, 峻輔; 李, 俊昊 他
Citation	鉄と鋼. 2007, 93(8), p. 532-537
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26365
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文

鉄と鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 93 (2007) No. 8

溶融亜鉛の動的濡れ性に及ぼす鋼中Si, Mnの影響

高田 良久*,*2・島田 峻輔*・李 俊昊*3・黒崎 將夫*4・田中 敏宏*5

The Influence of Si, Mn on Dynamic Wetting of Liquid Zinc to Steel

Yoshihisa TAKADA, *Shunsuke* SHIMADA, *Joonho* LEE, *Masao* KUROSAKI and *Toshihiro* TANAKA

Synopsis : Since it has been pointed out that non-wetting behavior of liquid Zn alloy sometimes occurs on high-tensile strength steels which usually contain Si and Mn, there have been a lot of studies to improve the wettability of liquid Zn. In the present work, we applied a sessile drop method to measure the change in contact angle and diameter of liquid Zn droplet wetted on steels containing Si and Mn with time, in order to evaluate quantitatively the wettability by liquid Zn with those steels. Addition of Si has dropped the contact angle, work of adhesion and spreading velocity. On the other hand, Mn has no relationship with contact angle and work of adhesion but increased the spreding velocity when steels contain Si.

Key words: zinc; dynamic reactive wetting; adhesion; spreading velocity.

1. 緒言

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溶融亜鉛めっき[1,2]は広く用いられている。特に，自動車用鋼板には耐腐食性，プレス加工性に優れた合金化溶融亜鉛めっき処理[1,2]が施されている。一方，近年自動車用鋼板では燃費および衝突安全性の向上を目的として，高張力鋼板（ハイテン鋼板(High Tensile Strength Steel Sheets)）の利用率が上昇している[2]。高張力鋼板には鋼板の加工誘起塑性を利用したTRIP (Transformation Induced Plasticity)鋼や，鋼板中に二種類の相を併合させたDP (Dual Phase)鋼，焼き付け硬化をするBH (Bake Hardening)鋼などがあり，高強度かつ良加工性という相反する特性を満たしている[2]。前述の高張力鋼板には一般的にSiおよびMnが添加されている。このSi–Mn含有鋼板は溶融Znめっき工程において，溶融Znとの濡れ性が悪く，不めっきが生じることが知られており[3]，これは焼なまし過程においてSi–Mn系酸化物が鋼板表面にて選択酸化されることが原因であると考えられている[4–8]。この不めっきを克服するために数多くの基礎研究[4–14]がなされており，Zn浴中へのNiの添加により濡れ性が向上すること[10]や，酸化還元法により濡れ性が向上する[9]ことなど数多くの研究がなされている。

溶融亜鉛と鋼板との濡れ性に関しては，その多くは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[11,12]，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が多い。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く，濡れの様子を直接観察，評価することが困難である。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用いられている[15]。基板と液滴との間で反応を伴わない系における平衡接触角は液体の表面張力，固体基板の表面張力，そして固液間の界面張力の釣り合いによって決められ，一般に平衡接触角が90°よりも小さいときに濡れるといわれている。この平衡接触角から付着仕事を求めることができ，付着仕事により濡れ性の定量的な評価が可能であることが知られている[16]。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[17–19]，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。

前報[20]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

平成18年11月2日受付　平成19年5月7日受理 (Received on Nov. 2, 2006; Accepted on May 7, 2007)

* 新日本製鐵（株）名古屋支店 (Nagoya Branch Office, Nippon Steel Corp., 5–3 Toukaimachi Toukai 476–8686)
*2 大阪大学大学院 (Graduate Student, Osaka University)
*3 Division of Materials Science and Engineering, Korea University
*4 新日本製鐵（株）八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)
*5 大阪大学大学院工学研究科 (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University)

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。

本報では，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。

2. 実験方法

本実験では，Si–Mn含有鋼を用いて前報[20]と同じ手法にて溶融亜鉛の濡れ性実験を行った。各試料はFeを基材としてTable 1に示すようにSi, Mnを種々変化させ，実験室真空溶解炉にて溶製し鋼塊を作製した。この鋼塊を熱間圧延（加熱温度：1230°C，圧延最終温度(FT): 900°C，巻き取り温度(CT): 720°C）および冷間圧延(4 mm→1.0 mm)を行った後，実験に用いる20 mm角の基板に切り出した。基板表面の酸化物の影響を取り除くため，作製した基板を#1500までのエメリー紙，アルミナ粉で表面が鏡面となるまで研磨し，脱脂，乾燥した。滴下実験に使用した炉の概略図をFig. 1に示す。基板はFig. 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径1.5 mm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，Fig. 2に示す温度プロファイルに従って600°Cまで昇温し，30分保持の後，亜鉛液滴を鋼板上6 mm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。

Table 1. Chemical composition of Si–Mn steel.

	C	Si	Mn	Al	P	S
Sub. 01	0.05	0.01	0.5	0.03	0.01	0.002
Sub. 02		0.50				
Sub. 03		1.00				
Sub. 04		1.50				
Sub. 05		0.01	1.0			
Sub. 06		0.50				
Sub. 07		1.00				
Sub. 08		1.50				
Sub. 09		0.01	1.5			
Sub. 10		0.50				
Sub. 11		1.00				
Sub. 12		1.50				
Sub. 13		0.01	2.0			
Sub. 14		0.50				
Sub. 15		1.00				
Sub. 16		1.50				

3. 実験結果

溶融Zn液滴の広がる様子の一例として，H_2雰囲気における1.00mass%Si–1.0mass%Mn含有鋼板(Sub.07)上の溶融

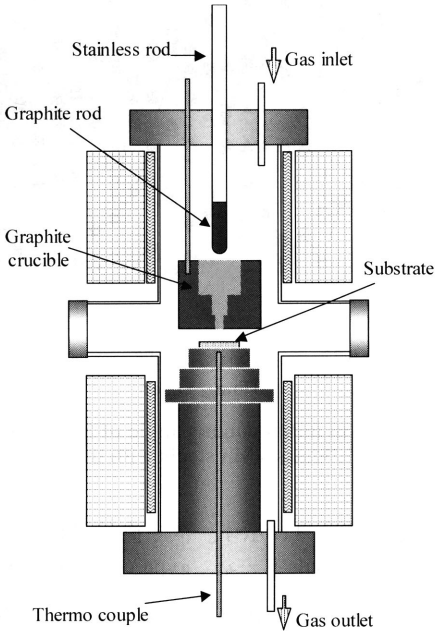

Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup of sessile drop method.

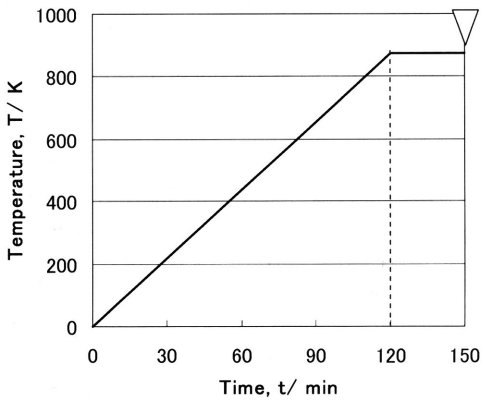

Fig. 2. Temperature profile of the experiment.

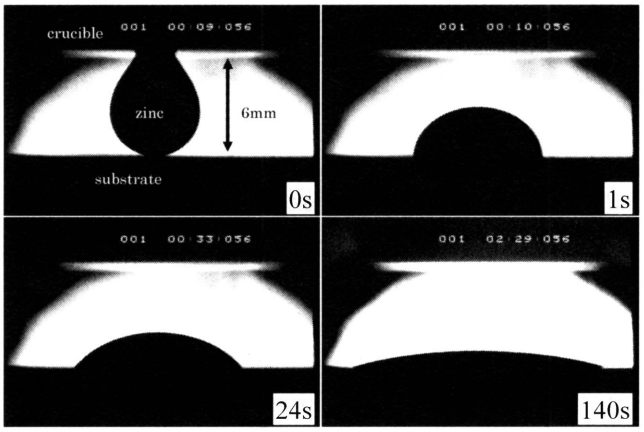

Fig. 3. Change in droplet shape of liquid Zn on the steel sheet of 1.00mass%Si–1.0mass%Mn.

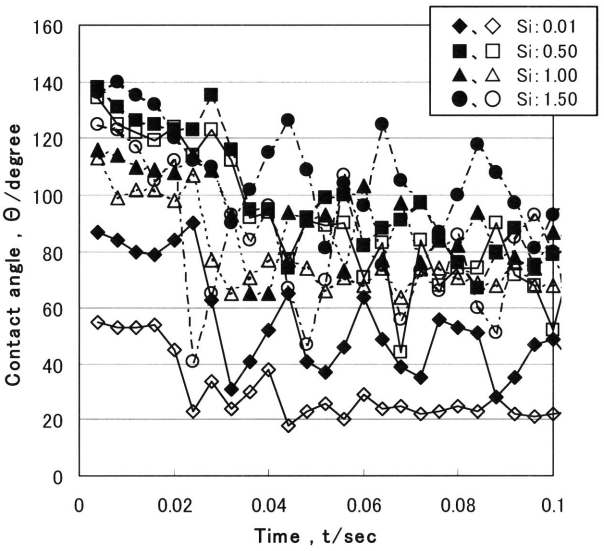

Fig. 4. Change in initial contact angle of liquid Zn on various Si–1.0mass%Mn steels with time.

Zn液滴の変化をFig. 3に示す。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る。これは，合金化反応により液滴が鋼板上を広がる時間の経過とともに接触半径rが大きく，接触角θが小さくなるためと考えられる。

Si濃度を変化させた1.0 mass% Mn鋼を用い滴下直後の液滴が振動している滴下後0.1 s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Fig. 4に接触角が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Fig. 5に示す。ここで，Fig. 4, Fig. 5共に同一条件で2点ずつあるが，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，Fig. 4, Fig. 5から分かるように測定誤差としては接触角で約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。

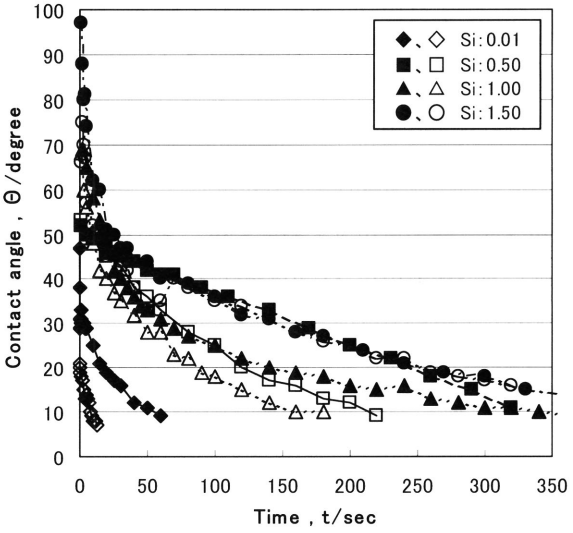

Fig. 5. Change in contact angle of liquid Zn on various Si–1.0mass%Mn steels with time.

4. 考察

4・1 合金化反応を伴わない初期の濡れ性

前報[20]と同様にほぼ一定の値を中心に接触角が振動している0.03~0.1 sの間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状態である。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。したがって，この滴下直後の状態では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，振動している液滴の接触角の平均値を初期接触角$\theta_{initial}$と定義した。ここで，著者らが定義した初期接触角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ている。各滴下実験で得られた初期接触角をFig. 6に示す。ここで，Fig. 6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。

接触角の値を利用して，次の(1)式のYoungの式から(2)式の付着仕事W_aを評価することができる[16]。

$$\sigma_s=\sigma_i+\sigma_l\cos\theta \quad \cdots\cdots(1)$$

$$W_a=\sigma_s+\sigma_l-\sigma_i=\sigma_l(1+\cos\theta) \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで，σ_sは固体の表面張力，σ_lは液体の表面張力，σ_iは固液間の界面張力，θは接触角を示す。σ_lに溶融亜鉛の表面張力[21]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。Fig. 7

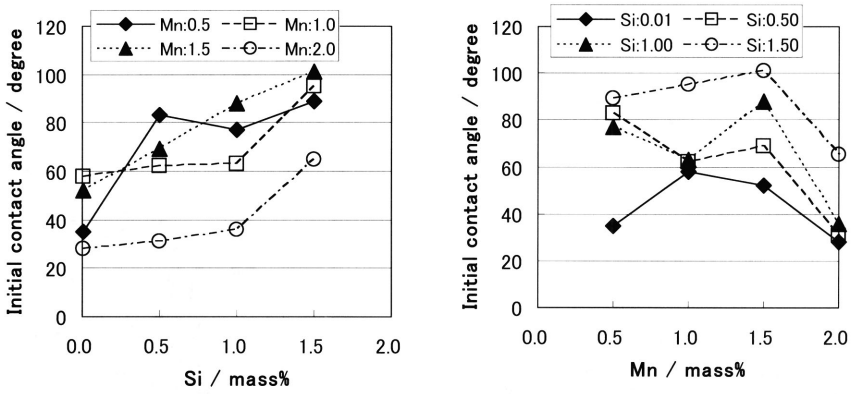

Fig. 6. Initial contact angle of liquid Zn on various Si–Mn steels.

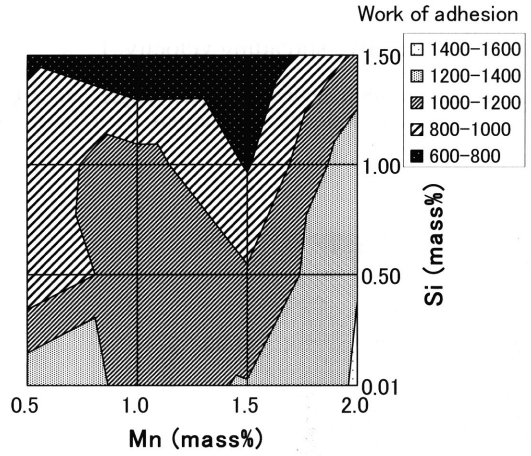

Fig. 7. Work of adhesion of liquid Zn on various Si–Mn steels.

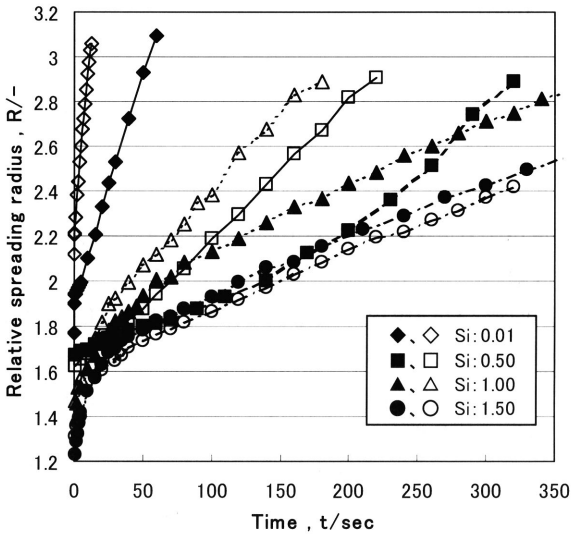

Fig. 8. Change in relative spreading radius of liquid Zn on various Si–1.0mass%Mn steels with time.

に求めた付着仕事から鋼中Si, Mn依存性を等高線図で記載した結果を示す。ここで，Fig. 7の付着仕事は各2回実験して得られた値の平均値を示す。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，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: 1.0 mass%時およびMn: 2.0 mass%時には高Siまで付着仕事が比較的高い傾向が見られた。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: 0.5 mass%時にはMn: 0.5～1.0 mass%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[13]。本報告と今回の実験結果を比較すると約1 mass%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じであるが，本実験で得られたMn: 2.0 mass%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，雰囲気などが異なるため表面酸化物の組成・形態などの影響を考えている。

4・2 合金化反応を伴う濡れ性

ほぼ一定の値を中心に接触角が振動している0.03～0.1 s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。1.0 mass% 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報[18]で定義した拡張半径Rの経時変化をFig. 8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°Cにおける溶融亜鉛の密度[21]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$R=r/r_{sph}$に変換することによって算出した。また，Fig. 8において同一条件で2点ずつあるが，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

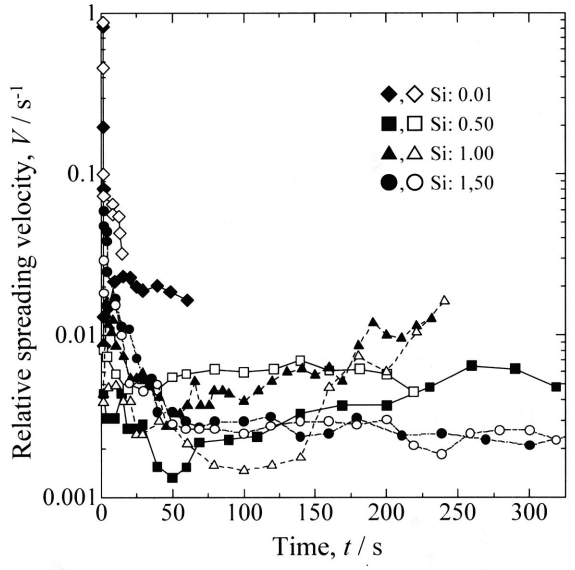

Fig. 9. Change in relative spreading velocity of liquid Zn on various Si–1.0mass%Mn steels with time.

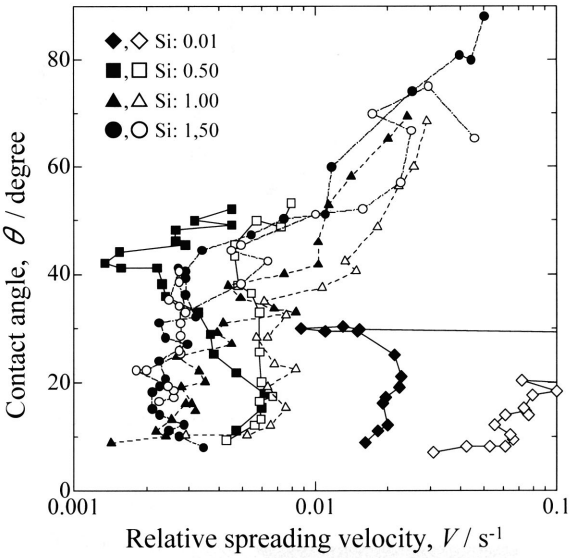

Fig. 10. Relationship between contact angle and relative spreading velocity on various Si–1.0mass%Mn steels.

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。

1.0 mass% 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Fig. 9に示す。ここで，Fig. 9において同一条件で2点ずつあるが，これは各条件とも2回測定した結果を示している。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, Mnの影響を前報[20]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Fig.10に示す。ここで，Fig.10において同一条件で2点ずつあるが，これは各条件とも2回測定した結果を示している。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[20]。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。Fig.11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，Fig.11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≧0.50 mass%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。

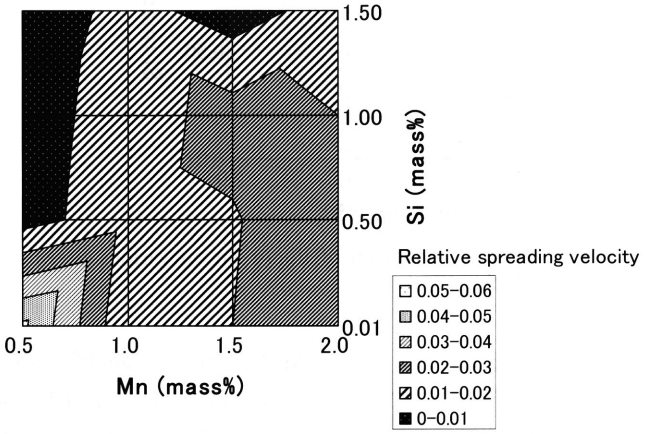

Fig. 11. Relative spreading velocity on various Si–Mn steels.

5. 結言

本報告では，前報[18]で提案した濡れ性評価方法を用い，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: 1.0 mass%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。また，Si≧0.50 mass%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。

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) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
4) Y.Tsuchiya, S.Hashimoto, Y.Ishibashi, J.Inagaki and Y.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 396.
5) Y.Tobiyama and C.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 38.
6) I.Hashimoto, K.Saitou, M.Nomura, T. Yamamoto and H.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 31.
7) N.Fujibayashi, K.Kyouno and C.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 23.
8) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2551.
9) A.Komatsu, A.Andou and T.Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **77** (1998), 1.
10) Y.Takada, M.Suehiro, M.Sugiyama, K.Honda and A.Itami: *Shin-nitetsu Giho*, **381** (2004), 66.
11) Y.Suzuki, Y.Tobiyama and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 591.
12) Y.Suzuki, Y.Tobiyama and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 1123.
13) C.Kato, Sekine, S.Umino, T.Yamashia, K.Mochizuki and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1511.
14) K.Nishimura, H.Odashima and Y.Hirano: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 551.
15) A.I.Rusanov and V.A.Prokhorov: Interfacial Tensiometry, Elsevier, New York, (1996), 84.
16) A.W.Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley & Sons, New York, (1982), 424.
17) N.Ebrill, Y.Durandet and L.Strezov: *Metall. Mater. Trans. B*, **31B** (2000), 1069.
18) Y.Chung, J.Wang and J.M.Toguri: Iron Steelmaker, (2001), July, 6.
19) S.Hara and H.Asano: C*AMP-ISIJ*, **5** (1992), 1737.
20) S.Shimada, Y.Takada, J.Lee and T.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **9**, (2007) No. 3.〔掲載決定〕
21) T.Iida and R.I.L.Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, (1988).