

技術報告

低炭素リムド鋼板の熔融亜鉛によるぬれ性

広瀬 祐輔*・戸川 博*・住谷 次郎*

Wetting Characteristics of Low Carbon Rimmed Steel with Molten Zinc

Yusuke HIROSE, Hiroshi TOGAWA, Jiro SUMIYA

Synopsis :

A low carbon rimmed steel heated for a short time in an H_2-N_2 gas was dipped into a molten zinc. The effects of the steel sheet factors, reduction heating conditions and the reducing gas conditions on the wetting characteristics were studied by use of a measuring instrument of gas reduction type meniscograph. A study was also made on the relation between the wettability of steel and the structure of the surface layer of it which was changed depending on these conditions.

The main results obtained are as follows :

- 1) If the surface layer is made hard by plastic deformation, an increased rate of wetting is caused.
- 2) The rougher the surface, the higher the equilibrium extent of the wetting force. The surface roughness being the same, the wetting force is lowered when the dew point of the atmospheric gas is raised.
- 3) The wetting rate sharply increases with the steel temperature just before dipping if it lies between $400^\circ C$ and $640^\circ C$.
- 4) If the dew point of the gas is increased to the temperature higher than $-30^\circ C$, the wettability, especially the wetting rate of the steel is deteriorated, which might be caused by Fe-oxide film formation.

1. 緒 言

近年、熔融 Zn めつき鋼板が広範囲の用途に使用されるようになり、それとともにライン生産性や製品の品質性能に高水準のものが要求されるようになってきた。それらの要求への対策の一つとして、めつき用素材鋼板に連続铸造鋼を使用する傾向が出てきている¹⁾。このリムド鋼からキルド鋼への素材の変更と最近の大型・高速めつきラインの増加があいまつて、鋼板の製造履歴にあわせて連続めつきラインの操業条件を、従来²⁾³⁾にも増して厳密に制御、管理する必要がでてきた。ところが、適正な Zn めつき条件を設定するための基本データの一つである鋼板表層の構造変化、すなわち、ライン内焼鈍方式のめつきラインのような酸素分圧の極めて低い H_2-N_2 雰囲気ガス中で、数十秒程度の短時間だけ加熱されたとき、低炭素リムド鋼板の表層構造がどのように変化するかということを系統的に研究した例はほとんどない⁴⁾⁵⁾。さらに、軟ろうや硬ろうによるはんだ付け作業や金属精錬の研究に関連して熔融金属と固体金属⁶⁾あるいは酸化物を主体にする非金属物質⁷⁾との間でのぬれ性を研究した事例は多いが、低炭素リムド鋼板の連続 Zn めつき性の良否を鋼板表面と Zn 浴との短時間のぬれとい

う観点から基礎的に研究した例も極めて少ない現状にある。今後の大型・高速連続 Zn めつきラインの設計や操業条件の設定のためには、 H_2-N_2 雰囲気中で短時間、還元加熱された鋼板の Zn 浴によるぬれ性に関する基礎データの収集が必要である。

そこで、本研究では自製のガス還元型メニスコグラフ測定装置を用いて、少量の Al, Pb を含む Zn 浴による鋼板のぬれ性に及ぼす鋼板側の因子、還元加熱条件および H_2-N_2 還元雰囲気の影響を検討するとともに、上記諸条件に依存して変化する鋼板の表層皮膜構造を把握することにより、めつきぬれ性の良否と鋼板の表層皮膜構造との関連を明確にすることを目的とした。

2. 供試材および実験方法

2-1 供試材

高周波試験溶解炉により電解 Fe を基材として Table 1 に示す化学成分の鋼塊を溶製した。得られた鋼塊は、熱間鍛伸、熱延を経て 2.1 mm 厚の板とし、さらに 15% HCl + 5% H_2SO_4 混酸中で $98^\circ C$, 30 s 酸洗した後に、0.6 mm 厚にまで冷延した。表層を #220 サンドペーパーで研磨し、脱脂、乾燥して最終的な表面調整を行った。 H_2-N_2 雰囲気中で還元加熱した後の Zn 浴によ

昭和 55 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 56 年 5 月 15 日 受付 (Received May 15, 1981)

* 日新製鋼(株)製品研究開発センター (Product Research and Development Center, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koyashinmachi Ichikawa 272-01)

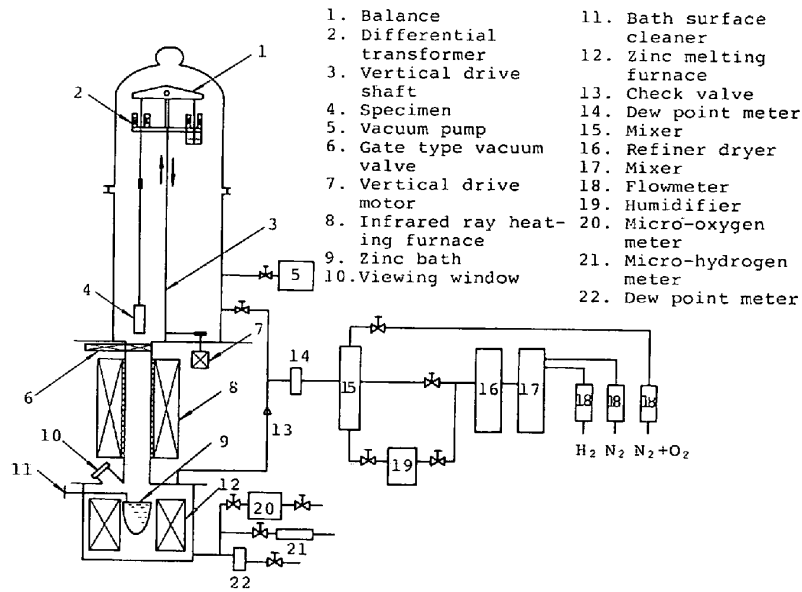


Fig. 1. Measuring instrument of gas reduction type meniscograph.

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

C	Si	P	S	Al
0.08	tr.	0.21	0.011	0.001

るぬれ性の測定実験および鋼板表面の皮膜構造の把握実験には、いずれも 0.6 mm 厚×10 mm 幅×60 mm 長の供試片を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 ガス還元型メニスコグラフ測定装置の構造

一般に溶融金属による固体のぬれ性は、拡がり試験法、液滴法、毛管上昇法あるいは大気中開放下でのメニスコグラフ法⁶⁾⁸⁾などによつて測定されている。本研究では、ライン内焼鈍方式の連続溶融 Zn めつきラインにおいて、めつき用素材鋼板が受ける還元加熱履歴および Zn めつき浴に短時間、浸漬されたときのぬれ現象を実験的に再現する目的で、ガス還元型メニスコグラフ測定装置を自製した。本装置を使用すると、任意の組成、露点および流量の雰囲気中で、実際の連続めつきラインを模した熱サイクルにしたがつて供試片を急速に加熱、還元および冷却するとともに、同一雰囲気下での Zn 浴によるぬれ性を連続して測定することができる。

装置の概要は Fig. 1 に示すとおりで、雰囲気ガスの精製と組成および流量の調整装置、Zn 浴の加熱装置、任意のプログラムにしたがつて供試鋼板を移動させるとともに、あらかじめ設定した熱サイクルを付与するための加熱・冷却装置、鋼板に作用する力を連続的に測定・記録する装置および装置各部の温度、湿度を測定、調節、

記録する装置から構成されている。

2.2.2 ぬれ性の測定

Zn 浴による鋼板のぬれ性を測定するには、まず CA 熱電対を溶接した供試片を所定の位置にセットした後、ベルジャー部分を 10 Pa まで減圧した後、H₂-N₂系雰囲気ガスを所定の正圧力になるまで導入する。その後、ゲート型真空バルブを開放して、亜鉛浴加熱炉および試片の加熱還元炉部分とあわせて、装置全体のガス置換を行う。それと同時に、温度、湿度調節器を作動させて所定の実験条件に合わせる。つぎにあらかじめ設定したプログラムにしたがつて、供試片に所定の還元加熱サイクルを付与し、浴浸漬直前の冷却工程で任意の鋼板温度にまで冷却する。つづいて、一定温度に保持された溶融 Zn 浴の表面を清浄化した後、所定の深さにまで浴中に浸漬する。その時に Zn 浴から鋼板に作用する力の時間的変化を連続して測定し、そのときの鋼板温度や雰囲気湿度の変化とあわせて記録する。こうして得られるメニスコグラフ、すなわちぬれ曲線の一例を、試験片-溶融金属界面の模式図とともに Fig. 2 に示す。図示のとおり、時間の経過とともにぬれが進行し、浮力より張力の方が大きくなるが、このときに供試片の浸漬深さを一定に保持するのに要する力、F は一般につきの式で示される。

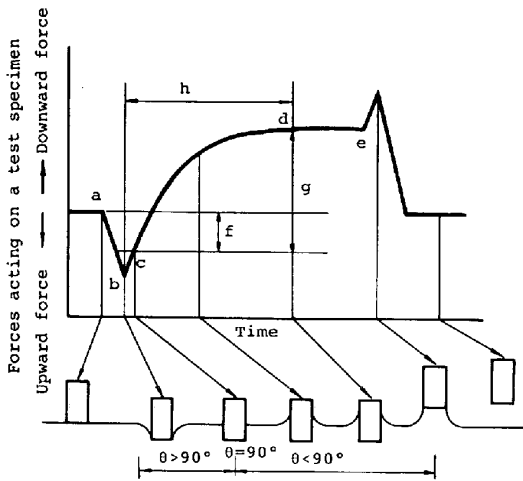
$$F = P\gamma \cdot \cos\theta - sd\rho G$$

ここで F : 試片を浸漬深さ d に保持するのに必要な力

s : 試片の断面積

P : 試片の周囲長さ d : 試片の浸漬深さ

γ : 浴の表面張力 ρ : 浴の密度



a. Dipping start, b. Stop, c. point where contact angle is 90°, d. Point of equilibrium wetting force, e. Starting point of pulling up, f. Buoyancy, g. Wetting force (Equilibrium wetting), h. Time for equilibrium wetting

Fig. 2. Idealized wetting curve obtained by the measuring instrument of meniscograph and schematic diagram showing specimen-zinc bath boundary.

Table 2. Reduction heating and measurement of wetting characteristics.

Reduction heating conditions	Heating rate (°C/s)	18
	Standard holding temperature (°C)	700
	Standard holding time (s)	30
	Cooling rate (°C/s)	about 10
	Steels sheet temperature immediately before dipping (°C)	460
Atmospheric gas	Standard composition (vol. %)	75H ₂ -25N ₂
	Standard dew point (°C)	-60
	Flow rate (N.l./min.)	10
Measurement conditions of wetting characteristics	Dipping rate (mm/s)	32
	Dip depth (mm)	10
	Dip time (s)	15
Molten zinc bath	Composition (wt%)	0.2Al-0.2Pb-Zn
	Temperature (°C)	460

θ : 接触角 G : 重力加速度

したがって $\gamma \cdot \cos\theta$ で示される付着張力, A はつぎのようになる.

$$A = \gamma \cdot \cos\theta = \frac{F + sd\rho G}{P}$$

Zn 浴による鋼板のめつきぬれ性の良否を示す指標として, Fig. 2 のぬれ曲線から求められるつぎの値を採用した.

(1)ぬれ力……「平衡付着張力: g 」

(2)ぬれの速さ……「ぬれ平衡時間: h 」(ぬれ速度の逆数)

なお, このメニスコグラフから得られるぬれ特性値は, 本実験条件下では熔融 Zn と鋼板とが反応してでき

Table 3. Surface layer analysis conditions of steel sheets.

Equipment	Analysis	
Ion micro analyzer (Hitachi IMA-2)	Primary ion beam	O ₂ ⁺
	Acceleration voltage of primary ion beam (kV)	10
	Primary ion beam current (A)	2 × 10 ⁻⁷
	Primary ion beam dia. (μ)	500 ~ 1000
	Vacuum degree (Pa)	6.7 × 10 ⁻⁵
ESCA (AES/SIMS) (PHI 555 Special type)	X-ray source	MgKα (1254 eV)
	X-ray voltage (kV)	10
	Beam current (A)	4 × 10 ⁻²
	Vacuum degree (Pa)	6.7 × 10 ⁻⁷
	Ar ⁺ Sputtering	5kV-20mA
	Point.....	1 mmφ(hvw)
	Luster.....	3 mm × 3 mm
Super SAM (PHI 590A)	Acceleration voltage of primary beam (kV)	5
	Primary beam current(A)	3 × 10 ⁻⁶
	Modulation energy (eV P-P)	6
	Vacuum degree (Pa)	(1.3~9.3) × 10 ⁻⁷
RHEED (Home made)	Acceleration voltage (kV)	110~140
	Camera length (cm)	50

る金属間化合物層と Zn 浴との系について得られたものであるが, 実際の連続めつきラインでの Zn めつき反応もこの場合と同様に金属間化合物を含む系のもとで進行しているため, これらの値を実用的なめつきぬれ性の指標として用いることにはとくに問題はない. Table 2 に供試片の還元加熱, 雰囲気ガスおよびぬれ特性の測定条件を一括して示す.

2.2.3 鋼板表層の皮膜構造の分析

H₂-N₂ 雰囲気中で所定の熱サイクルを付与した後, IMA および AES (走査型 AES を含む) によつて表層の元素分析を, ESCA および電子回折反射法 (RHEED) によつて各構成元素の状態分析と皮膜物質を同定した. それぞれの測定条件を一括して Table 3 に示す.

3. 実験結果および検討

3.1 Zn 浴によるぬれ性に及ぼす鋼板因子の影響

3.1.1 冷延材の軟化焼鈍条件の影響

ぬれ性に及ぼす焼鈍軟化度の影響を調べるために, 未焼鈍材の加熱条件を 500°~700°C, 20s の範囲で変化させて, 硬さの異なる供試片を作製し, それぞれのぬれ曲線を測定した. その一部を Fig. 3 に示す. ぬれ曲線から求められた平衡付着張力およびぬれ平衡時間, すなわちぬれの速さと鋼板表層の硬さとの関係を Fig. 4 に示す. 鋼板の硬さが Hv 105~220 の範囲で変化しても

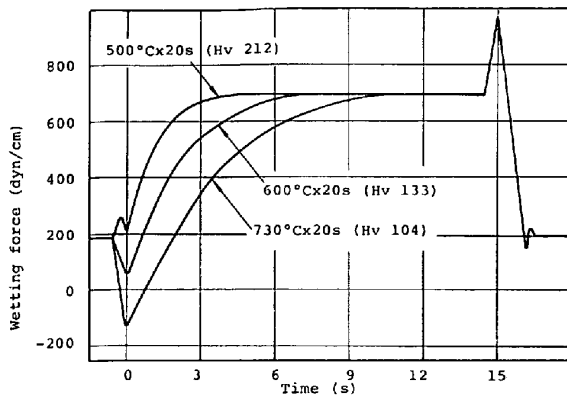


Fig. 3. Effect of annealing conditions of steel sheet on the wetting curve obtained by the measuring instrument of meniscograph.

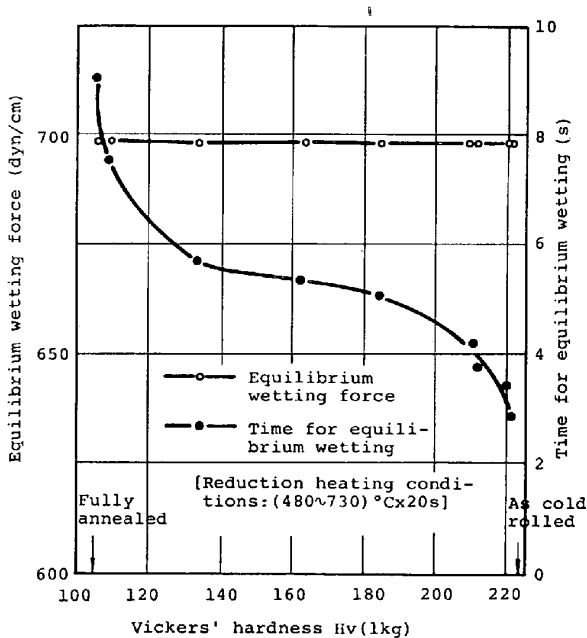


Fig. 4. Effect of surface hardness of steel sheet on wetting characteristics.

Zn 浴による平衡付着張力は約 690 dyn/cm と良好な値を保持しているのに対して、そのぬれ平衡時間は表面硬さの増大とともに順次、短くなっている。そして、この傾向は硬さが Hv 200 以上でとくに顕著である。Photo. 1 に示す RHEED 模様より、加熱温度が高くなるとともに、未焼鈍材特有の強い塑性歪みを有する選択方位配列がくずれて、歪みのない α -Fe の粗大結晶粒が形成されているのがわかる。

一般に溶融金属による鋼板の平衡付着張力は、表層の塑性歪みだけでなく、浴との反応に直接に関与する鋼板表層の結晶配向の影響を強く受けるとされている。ところが本研究においては加熱温度に関係なく、すなわち冷延集合組織の表面でも焼鈍集合組織の表面と同水準の平衡付着張力を示している。したがって、Fig. 3, 4 に示

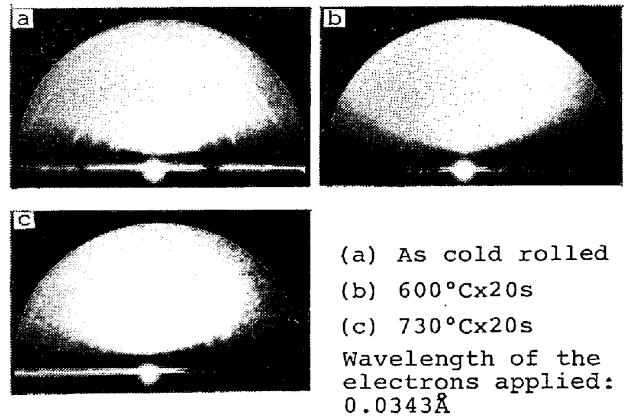
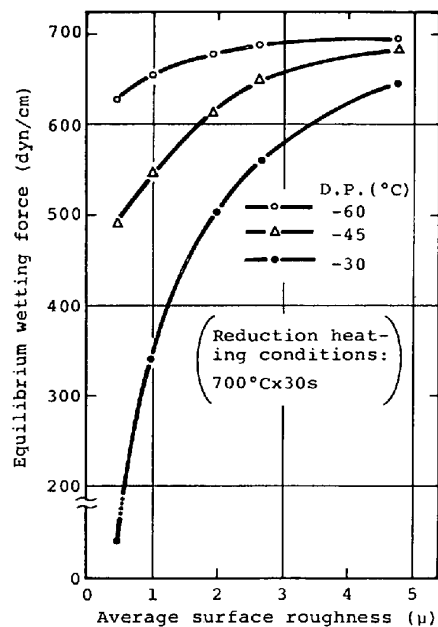


Photo. 1. Relation between heating temperature after cold rolling and RHEED patterns on the steel surface.



At D. P. of -30°C , the equilibrium wetting force was not reached when the surface roughness was less than 1μ .

Fig. 5. Effect of steel sheet surface roughness and dew point of reducing atmosphere on wetting characteristics.

すぬれの速さの変化は、鋼板表層の結晶配向の影響よりは、むしろ RHEED 模様にもみられる表層の塑性歪み量の影響を強く反映していると推定される。このことは、鋼板の塑性歪みとその表面を活性化させ、結果として Zn めつき時の合金層の成長速度を大きくするという研究結果⁹⁾ やフルハード Zn めつき鋼板の合金層が完全焼鈍材の Zn めつき層のそれより厚くなるという経験的な傾向ともよく符合している。

3.1.2 めつき用素材鋼板の表面粗さの影響

未焼鈍材を #220~#1000 サンドペーパーで研磨した後、露点の異なる H_2 - N_2 雰囲気中で 700°C , 30 s 加

熱し、それぞれの Zn 浴によるぬれ性を測定した。鋼板の表面粗さと付着張力の関係を Fig. 5 に示す。平均粗さが $0.5 \sim 4.7 \mu$ の範囲では、表面が粗い程、付着張力は増大し、また同水準の表面粗さの鋼板では露点が高くなるにしたがつてその付着張力が減少している。なお、表面粗さの小さい鋼板ほど、露点の影響が顕著であり、たとえば #1000 研磨材 (平均粗さ 0.5μ) では露点 -30°C の平衡付着張力が 30 dyn/cm であるのに対して、露点が -60°C になるとその値は 630 dyn/cm にまで向上した。このことは、実際の連続めつき用素材鋼板としてブライト仕上げ材を用いる場合の還元炉内の露点管理の重要性を意味している。

本研究のような条件下で、平衡付着張力が鋼板の表面粗さに依存して変化する現象を直接に測定した例はほとんどないが、めつき用素材の表面が粗くなるとともにめつき層の密着性が向上することは報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。なお、Fig. 5 に示す結果は、Zn 浴と接触している鋼板の「真の有効界面長さ」と、表面粗さを考慮しない「見掛け上の界面長さ」の比の大小で説明できるものと考えられる。

3.1.3 Zn 浴への浸漬直前の鋼板温度の影響

還元加熱条件を 700°C 、30 s と一定にした場合、Zn 浴への浸漬直前の鋼板温度に応じてぬれ性がどのように変化するかを Fig. 6 に示す。鋼板温度が $400^\circ\text{C} \sim 630^\circ\text{C}$ であれば、ぬれの平衡付着張力は 690 dyn/cm でほとんど変化しないのに対して、ぬれの速さは浸漬直前の鋼

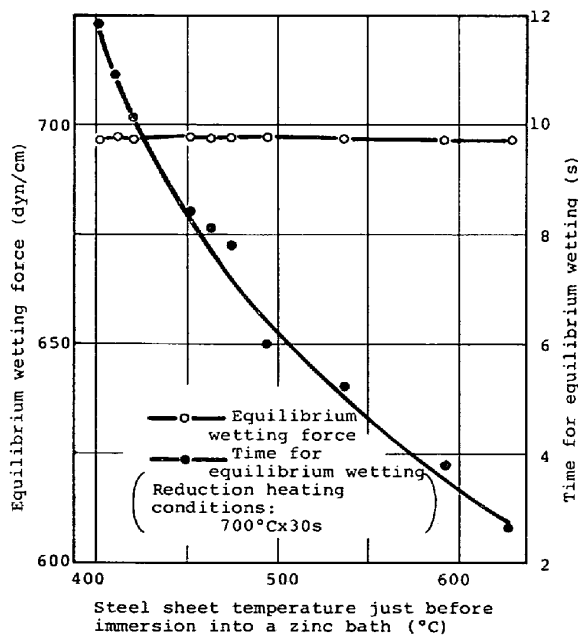


Fig. 6. Effect of steel sheet temperature just before immersion on wetting characteristics with the reduction heating conditions fixed.

板温度にほぼ比例して増大している。たとえば、鋼板温度が 480°C の場合と比べると 550°C で浸漬すると約 2.2 倍のぬれの速さとなつている。

Fe-Zn-Al 三元系平衡状態図¹²⁾¹³⁾によれば、Zn 浴と鋼板の反応界面の温度によって、浴と平衡する金属間化合物の種類が変化する。したがって本研究において浸漬直前の鋼板温度を変化させた場合にも生成される合金層が変り、それにとりあつて合金層の生成・成長による吸熱、発熱の程度が変化して、結果的に鋼板のぬれ性に影響を及ぼすことが考えられる。Zn 浴に浸漬した後の鋼板の表面温度を実測した結果では、浸漬直前の鋼板温度に関係なく 1~3 s 後には 460°C という Zn 浴温度になつていた。また、得られためつき層断面を検鏡、分析した結果でも、すべての鋼板温度について Fe-Al 系を主体とする極めて薄い合金層で構成されていた。したがって Fig. 6 に示すぬれの速さは、鋼板表面に生成される金属間化合物の種類が変化する¹⁴⁾¹⁵⁾ ことによるものではなく、浸漬直後の鋼板の表面温度が高いことによる Zn 浴との初期反応活性の増大に起因していると考えられる。

水素還元が十分に行われた清浄な表面の鋼板では、Zn 浴によるぬれの速さは極めて大きく、たとえば 450°C の Zn 浴でも約 10^{-2} s で良好なぬれが得られる¹⁰⁾¹⁶⁾とされている。それでも高速連続溶融 Zn めつきのように、とくに初期ぬれ速度が重要となる場合には、還元による活性化とあわせて浴浸漬直前の鋼板温度を高くすることが非常に有効であるといえよう。

3.2 還元加熱条件と Zn 浴によるぬれ性の関係

Fig. 7 は浸漬直前の鋼板温度を 460°C 一定とした場合のぬれ性に及ぼす還元加熱条件、すなわち加熱温度と

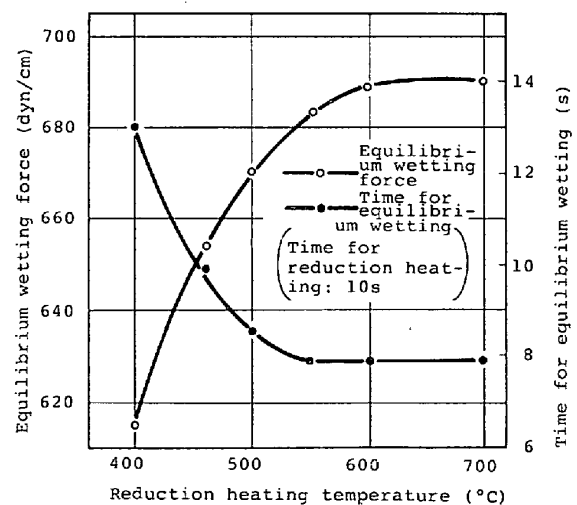


Fig. 7. Effect of reduction heating temperature of steel sheet on wetting characteristics.

保持時間の影響を示している。ぬれ性に及ぼす塑性歪みの影響を小さくするために、680°C、2h 完全軟化焼鈍した後、ペーパー研磨したものを供試材とした。還元加熱が400°~500°C、10s では若干、低いぬれ性を示しているのに対して、550°C以上になると平衡付着張力およびぬれの速さはいずれも良好となり、加熱温度や、ここには図示していないが保持時間の影響はほとんど認められなかった。

3.3 H₂-N₂ 雰囲気ガスの露点と Zn 浴によるぬれ性の関係

鋼板のぬれ性に及ぼす還元加熱雰囲気中の水蒸気分圧、すなわち露点の影響を Fig. 8 に示す。露点が -60°~-30°C ではぬれ性はほとんど変化しないが、-30°C

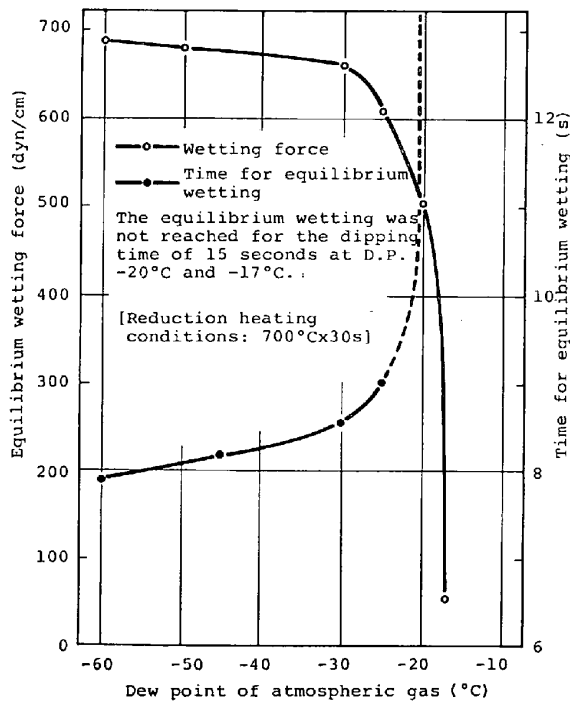
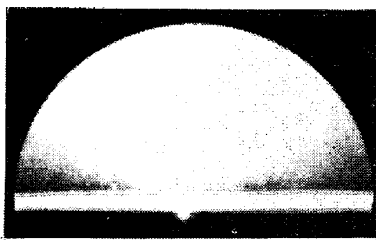


Fig. 8. Relation between the dew point of atmospheric gas (75vol% H₂-N₂) and wetting characteristics.



Wavelength of the electrons applied: 0.0343 Å

Photo. 2. RHEED pattern on the steel surface heated in 75 vol% H₂-N₂ gas of -17°C in dew point.

より高くなると平衡付着張力及びぬれの速さがいずれも急激に低下した。露点が -17°C の場合の鋼板表面からの RHEED 模様を Photo. 2 に示す。この RHEED 模様と、ここには示していないが Fe と O に関する ESCA 分析結果から、露点が -17°C の場合には鋼板表層に O を固溶した Fe の他に少量の FeO および方位配列した欠陥スピネル型 Fe₃O₄ が生成されていることがわかった。このことから、Fig. 8 に示すぬれ性の低下、とくにぬれの速さが遅くなっている原因は、この O を固溶した Fe と Fe-oxide 層の生成にあると考えられた。

75% H₂-N₂ 雰囲気中での Fe-Fe oxide 平衡関係に及ぼす温度と湿度の関係からは、上記条件下では Fe oxide は安定的には存在しない¹⁷⁾¹⁸⁾とされている。本研究の加熱条件では供試片と雰囲気ガスとの相対移動速度が小さいために、鋼板表面の還元反応サイトでの真のガス組成や水蒸気分圧が雰囲気ガスの平均値と異なり、その結果、Fe-oxide が生成されたものと推定される。今のところ、この現象を定量的に説明することはできていないが、得られた結果は少なくとも、連続熔融 Zn めつきラインにおける雰囲気ガスの攪拌操作の重要性を示唆しているといえよう。

4. 結 言

H₂-N₂ 雰囲気ガス中で短時間、還元加熱した低炭素リムド鋼板を、少量の Al, Pb を含む Zn 浴に浸漬したときのぬれ特性に及ぼす鋼板因子、還元加熱条件および雰囲気条件の影響について、ガス還元型メニスコグラフ測定装置を用いて検討するとともに、これら諸条件に依存して変化する鋼板の表層皮膜構造とぬれ特性との関係を研究した。

おもな結果はつぎのとおりである。

- (1) Zn 浴によるぬれ性の良否は平衡付着張力およびぬれ平衡時間、すなわちぬれの速さで評価することができる。
- (2) 鋼板の表層が硬いとぬれの速さが大きくなるが、これは主に表層の塑性歪みに起因していると考えられる。
- (3) 表面が粗いほど、ぬれの平衡付着張力は大きくなり、同じ表面粗さの場合には雰囲気ガスの露点が高くなるにしたがってその値は低下する。
- (4) Zn 浴に浸漬する直前の鋼板温度が 400°~640°C の範囲では、平衡付着張力は 690 dyn/cm 一定であるのに対して、ぬれの速さは板温の上昇とともに急激に増大する。

(5) 雰囲気ガスの露点が -30°C より高くなると鋼板のぬれ性、とくにぬれの速さが低下する。

終わりに、本研究を遂行するにあたって貴重な御助言を賜った早稲田大学鋳物研究所 上田重朋教授および RHEED 写真の撮影と多くの示唆を与えられた理化学研究所名誉研究員 山口成人博士に厚く御礼申し上げます。また本論文の発表を許可された当社常務取締役前田正恭研究開発部長および製品研究開発センター高村久雄所長に深く感謝致します。

文 献

- 1) たとえば大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 705
- 2) C. CONE: Iron Steel Eng., 39 (1962) 3, p. 80
- 3) M. B. PIERSON: J. Metals, 23 (1971) 12, p. 26
- 4) J. L. ARNOLD, F. C. DUNBAR, and C. FLINCHUM: Met. Trans., 8 B (1977), p. 399
- 5) 西原 実, 若野 茂, 藤野允克, 薄木智亮: 鉄と鋼, 66 (1980), A 81
- 6) たとえば D. MACKAY: Proceeding of Inter. Nepcon, (1970) p. II-40
- 7) たとえば 中野昭三郎, 大谷正康: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 562
- 8) R. S. BUDRYS and R. M. BRICK: Met. Trans., 2 (1971) 1, p. 103
- 9) たとえば H. BABLIK: Galvanizing (Hot Dip) 3rd. ed. (1950) p. 249 [E. & F. N. SPON Ltd.]
- 10) J. GRIFFITHS: Brussels Wire Conf. (GBR), (1977), (A) 81
- 11) T. GLADMAN, B. HOLMES, and F. B. PICKERING: JISI, (1973), p. 765
- 12) W. KOSTER and T. GÖDECKE: Edited Proceedings 9th International Conference Hot Dip Galvanizing, Düsseldorf, (1970), p. 128
- 13) M. A. GHONIEM and A. LÖHNBERG: Metalle, 10 (1972), p. 1026
- 14) D. HORSTMAN: 7th International Galvanizing Conference, Paris, (1964), p. 146
- 15) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59 (1973), 1, p. 131
- 16) T. V. ZAKHAROVA and S. I. POPEL: Brit. Iron and Steel Transl. Service 10889, Dec., (1972)
- 17) J. P. SERVAIS, H. GRAAS, and V. LEROY: C. R. M. Review No. 44 (1975), p. 29
- 18) 大谷正康: 金属便覧 (日本金属学会編) (1971), p. 236 [丸善]