

Si, Mn 含有鋼板への溶融亜鉛の濡れ性に対する 定量的評価の試み

島田 峻輔*・高田 良久*²・李 俊昊*³・田中 敏宏*⁴

Trial to Evaluate Wettability of Liquid Zn with Steel Sheets Containing Si and Mn

Shunsuke SHIMADA, Yoshihisa TAKADA, Joonho LEE 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. Although those studies evaluated the wettability qualitatively by observation of the surface of galvanized steels or exfoliation test of Zn with substrate steels and so on, it is further required to evaluate the wettability of liquid Zn with steels by measuring contact angle, work of adhesion, spreading velocity *etc.* which are usually used to assessment of general wetting behavior. 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 to evaluate quantitatively the dynamic wetting behavior of liquid Zn with those steels.

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

1. 緒言

溶融亜鉛めっきは古くから鋼板の耐食性向上のために広く用いられている手法であり、その濡れ性や皮膜生成に関して多くの基礎研究¹⁻⁸⁾が行われている。例えば、亜鉛浴へのAlの添加により皮膜性状が向上することや、プレNiめっきなどにより濡れ性が改善されることなどが知られている。この溶融亜鉛の濡れ性に関して、近年自動車分野において燃費および安全性の向上を目的として開発が進められているSi, Mnを添加した高張力鋼板、つまりSi-Mn含有鋼板では、鋼板焼鈍時にSi, Mnの酸化物が表面に濃化し、めっきが生じるなど濡れ性が悪くなることが報告されている。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り、Si-Mn含有鋼板に対する溶融亜鉛めっきの濡れ性に関する研究³⁻⁸⁾も数多くなされている。

通常、液体と固体基板との濡れ性は静滴法による平衡接触角の測定によって評価される。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う。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が、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、接触角は変化するため、平衡接触角を測定することはできない。溶融亜鉛と鋼板の濡れ性に関してはめっき処理後の鋼板の不めっき率^{6,7)}による評価など、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く、静滴法によって溶融亜鉛の接触角変化を観察した報告は少ない⁹⁻¹¹⁾。またその内容は接触角変化の観察のみであり、例えば基板の組成が異なる場合などにおいて鉄基板上の液体亜鉛の動的な濡れ性の違いを定量的に評価するための手法は未だ確立されていない。

本研究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。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付着濡れによる平衡接触角に相当する初期接触角として評価した。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拡張濡れ現象とそれに伴う合金化反応によって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。

平成18年5月22日受付 平成18年9月22日受理 (Received on May 22, 2006; Accepted on Sep. 22, 2006)

* 大阪大学大学院学生 (Graduate Student, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565-0871)

* 2 新日本製鐵 (株) 八幡製鐵所薄板部薄板管理グループ (Yawata Works, Nippon Steel Co., Ltd.), 現: 名古屋支店厚板グループ (now Nagoya Sales Office, Plate Dept.)

* 3 Division of Materials Science and Engineering, Korea University

* 4 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University)

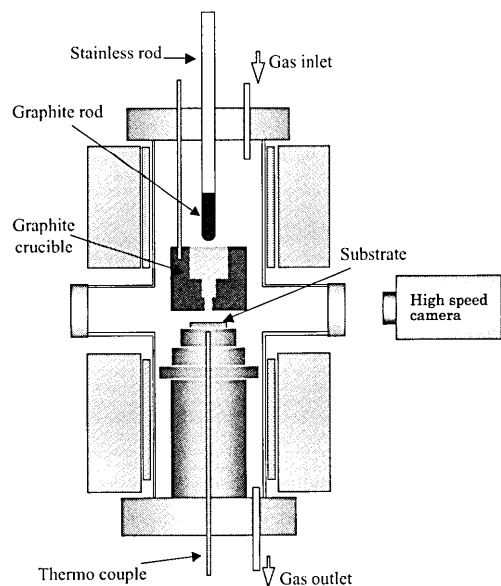


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup of sessile drop method.

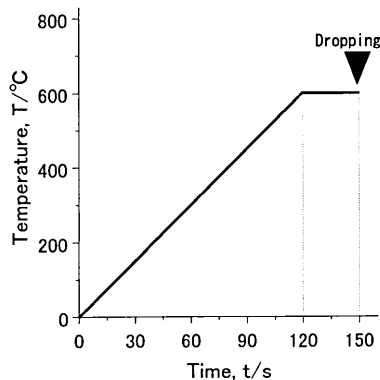


Fig. 2. Temperature profile of the experiment.

2. 実験方法

本実験では、低炭素鋼とSi-Mn含有鋼を用いて溶融亜鉛の濡れ性実験を行った。これらの試料はFeを基材として真空溶解にて溶製し、低炭素鋼(Fe-0.13mass%Mn)とSi-Mn含有鋼(Fe-1.0mass%Si-1.0mass%Mn)の2種類の鋼塊を作製した。この鋼塊は熱延(Soaking Temp.: 1230°C, Finishing Temp.: 900°C, Coiling Temp.: 720°C)、冷延(4mm→1.0mm)を行った後、実験に用いる20mm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に、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、乾燥して基板とした。滴下実験に使用した炉の概略図をFig. 1に示す。作製した基板は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のつぼを設置した。このつぼの底部には液滴を滴下させるために直径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鋼基板上に滴下することができる。また、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、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H₂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、亜鉛液滴を滴下した。温度の制御については亜鉛を溶融する黒鉛製のつぼの温度制御と基板の温度制御に分けて、上下2箇所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。なお、上記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

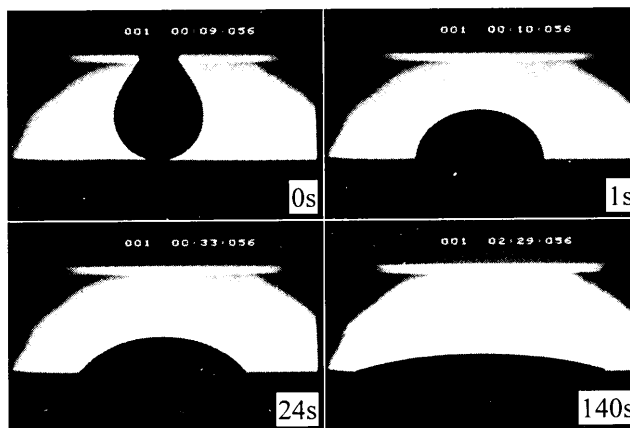


Fig. 3. Change in droplet shape of liquid Zn on steel sheet containing Si and Mn.

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ている。

滴下した亜鉛液滴の挙動は観察窓から高速撮影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。

3. 実験結果・考察

3.1 接触角による評価

Fig. 3に溶融亜鉛液滴の広がる様子を示す。溶融亜鉛液滴は鋼板上6mmの高さから落下させた。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Fig. 4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Fig. 5に示す。これらの図には、低炭素鋼とSi-Mn含有鋼の2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。Fig. 4およびFig. 5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

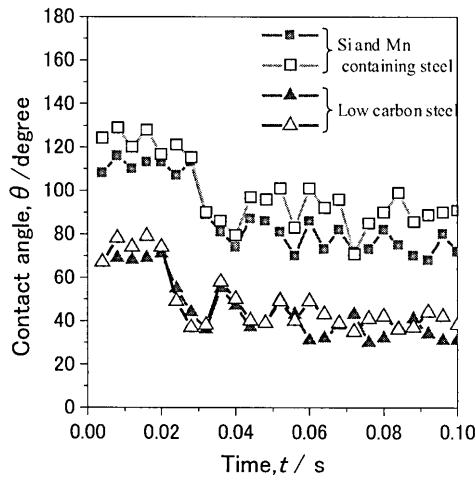


Fig. 4. Change in initial contact angle of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel with time.

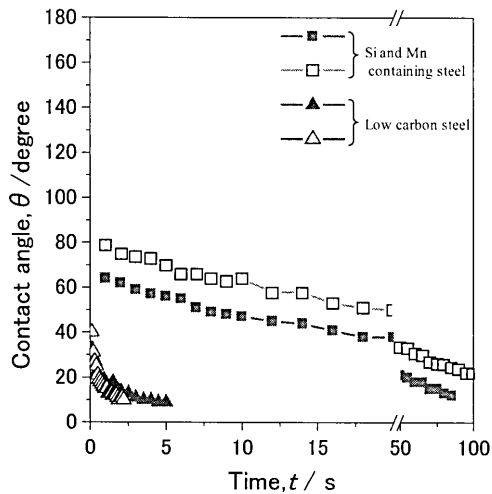


Fig. 5. Change in contact angle of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel with time.

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。

Fig. 4において、接触角がほぼ一定の振幅で変動している液滴の状態では、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0.001 s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下の接触直後

Table 1. Initial contact angles of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel.

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

Table 2. 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

から約0.03 sまでは、液滴と黒鉛を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0.1 s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、0.03~0.1 sまでの液滴接触角の平均値を初期接触角 θ_{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0.001 s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0.03~0.1 s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 θ_{initial} の値をTable 1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、次の(1)式のYoungの式から(2)式の付着濡れによる付着仕事 W_a を評価することができる。

$$\sigma_s = \sigma_l + \sigma_l \cos \theta \dots \dots \dots (1)$$

$$W_a = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_l = \sigma_l (1 + \cos \theta) \dots \dots \dots (2)$$

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¹³⁾を代入し、 θ に本実験で得られた初期接触角 θ_{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 2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。

3.2 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Fig. 6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 3 に示す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 $R=r/r_{\text{sph}}$ に変換した。変換した拡張半径 R の経時変化を Fig. 7 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

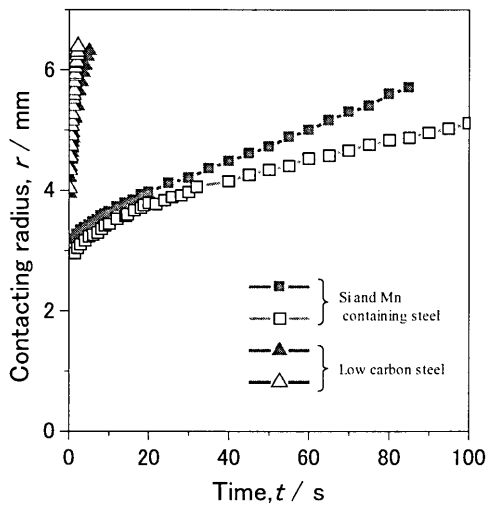


Fig. 6. Change in contacting radius of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel with time.

Table 3. 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

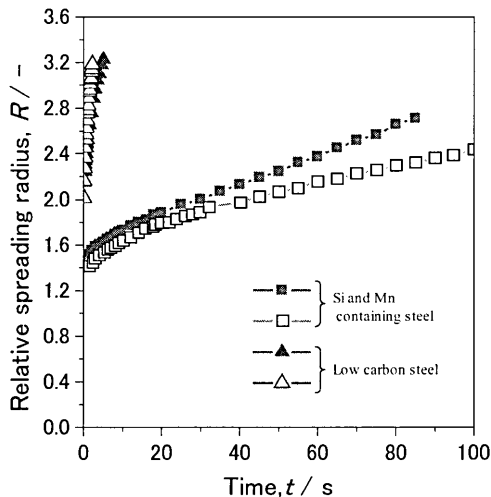


Fig. 7. Change in relative spreading radius of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel with time.

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 Fig. 8 に、Si-Mn 含有鋼板については縦軸の表示範囲を変えて Fig. 9 にも示した。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 Fig.10 に示す。接触角、

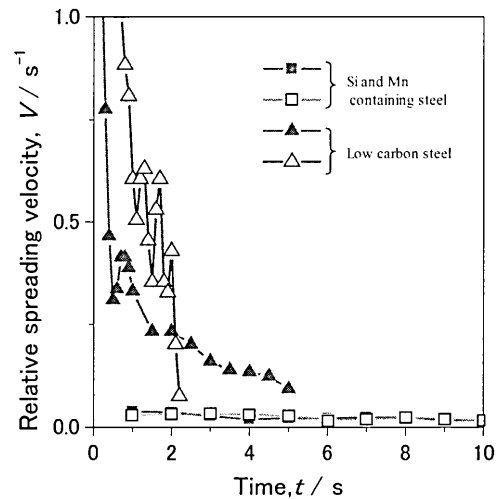


Fig. 8. Change in relative spreading velocity of liquid Zn on low-carbon steel and Si-Mn steel with time.

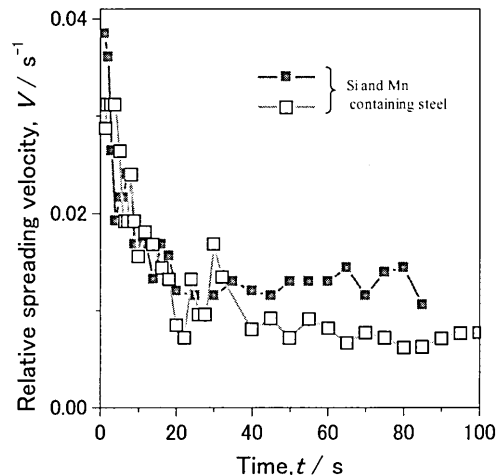


Fig. 9. Change in relative spreading velocity of liquid Zn on Si-Mn steel with time.

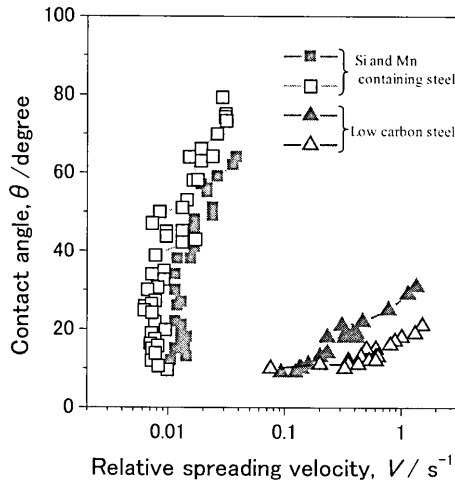


Fig. 10. Relationship between contact angle and relative spreading velocity.

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間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。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。そこで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に示す。同表から、接触角が10~30°の範囲で、低炭素鋼と溶融亜鉛の拡張濡れ現

Table 4. 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

象による濡れ性はSi-Mn含有鋼板に比べ10~100倍程度良好であると評価できる。

4. 結言

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ができた。得られた結果は以下の通りである。

(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。

文 献

- 1) K.Nishimura, T.Odashima and Y.Hirano: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 551.
- 2) Y.Suzuki, Y.Tobiyama and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 591.
- 3) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumitani: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
- 4) Y.Tsuchiya, T.Hashimoto and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 396.
- 5) C.Kato, T.Sekine, S.Umino, T.Yamashita, K.Mochiduki and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1511.
- 6) Y.Suzuki, Y.Tobiyama and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 591.
- 7) Y.Suzuki, K.Kyono and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 1123.
- 8) J.Lee, K.Matsuoka, S.Shimada and T.Tanaka: 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels, Chicago, (2004), 987.
- 9) N.Ebrill, Y.Durandet and L.Strezov: *Metall. Mater. Trans. B*, **31B** (2000), 1069.
- 10) Y.Chung, J.Wang and J.M.Toguri: *Iron Steelmaker*, (2001), July, 6.
- 11) S.Hara and H.Asano: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1737.
- 12) N.Eustathopoulos: *Wettability at High Temperatures*, (1999).
- 13) T.Iida and R.I.L.Guthrie: *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1988).