

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7666643号
(P7666643)

(45)発行日 令和7年4月22日(2025.4.22)

(24)登録日 令和7年4月14日(2025.4.14)

(51)国際特許分類 F I
G 0 1 N 13/00 (2006.01) G 0 1 N 13/00

請求項の数 9 (全14頁)

(21)出願番号	特願2023-567992(P2023-567992)	(73)特許権者	000001258 J F E スチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
(86)(22)出願日	令和5年9月4日(2023.9.4)	(74)代理人	100184859 弁理士 磯村 哲朗
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/032209	(74)代理人	100123386 弁理士 熊坂 晃
(87)国際公開番号	WO2024/053598	(74)代理人	100196667 弁理士 坂井 哲也
(87)国際公開日	令和6年3月14日(2024.3.14)	(74)代理人	100130834 弁理士 森 和弘
審査請求日	令和5年12月14日(2023.12.14)	(72)発明者	木庭 正貴 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2022-141234(P2022-141234)	(72)発明者	星野 克弥
(32)優先日	令和4年9月6日(2022.9.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体表面の濡れ性評価方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 個の固体を、該固体の評価対象面を隔てて対向させ、かつ、前記 2 個の固体の下端部全体が同一平面上に存在するように配置して試験材とし、該試験材の下端部全体が評価液体の表面と平行になるように前記試験材を前記評価液体に浸漬させる浸漬試験を行い、任意の浸漬時間において前記 2 個の固体間の空隙部に浸入する評価液体の液面高さと同前記評価液体の表面の高さとの差、すなわち濡れ高さ h を測定し、

前記濡れ高さ h 、または、前記濡れ高さ h 及び前記固体間の空隙幅に基づいて算出された前記固体と前記評価液体の接触角を、前記固体表面の前記評価液体に対する濡れ性の評価値とするに当たり、

前記浸漬試験後の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験後}}$ を測定し、該空隙幅 $w_{\text{試験後}}$ 及び前記浸漬試験前の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験前}}$ に基づき、以下の (1) 式により前記濡れ高さ h を補正し、該補正後の濡れ高さ $h_{\text{補正後}}$ 、または、前記補正後の濡れ高さ $h_{\text{補正後}}$ 及び前記浸漬試験後の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験後}}$ から算出された前記固体と前記評価液体の補正後の推定濡れ接触角 $\theta_{\text{補正後}}$ を、前記固体表面の前記評価液体に対する濡れ性の評価値とする、固体表面の濡れ性評価方法。

$$h_{\text{補正後}} = (h \cdot w_{\text{試験後}}) / w_{\text{試験前}} \quad (1)$$

【請求項 2】

前記補正後の濡れ高さ $h_{\text{補正後}}$ 、及び、補正後の推定濡れ接触角 $\theta_{\text{補正後}}$ を、前記固体表面の前記評価液体に対する濡れ性の評価値とする、請求項 1 に記載の固体表面の濡れ性評

価方法。

【請求項 3】

前記浸漬試験における浸漬時間を変化させた際の前記固体間の空隙部に浸入する液面高さの変化により得られる前記評価値の変化から、固液界面の濡れ拡張速度を算出する、請求項 1 または 2 のいずれかに記載の固体表面の濡れ性評価方法。

【請求項 4】

前記浸漬試験における浸漬時または浸漬前の前記評価液面上の雰囲気制御する、請求項 1 または 2 のいずれかに記載の固体表面の濡れ性評価方法。

【請求項 5】

前記浸漬試験における浸漬時または浸漬前の前記評価液面上の雰囲気制御する、請求項 3 に記載の固体表面の濡れ性評価方法。 10

【請求項 6】

前記評価液体が溶融亜鉛である、請求項 1 または 2 のいずれかに記載の固体表面の濡れ性評価方法。

【請求項 7】

前記評価液体が溶融亜鉛である、請求項 3 に記載の固体表面の濡れ性評価方法。

【請求項 8】

前記評価液体が溶融亜鉛である、請求項 4 に記載の固体表面の濡れ性評価方法。

【請求項 9】

前記評価液体が溶融亜鉛である、請求項 5 に記載の固体表面の濡れ性評価方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体表面の液体に対する濡れ性を、種々の液体に対し、任意の液面上雰囲気下で、より簡便かつ定量的に評価可能とする固体表面の濡れ性評価手法である。

【背景技術】

【0002】

一般に、液体と固体の濡れ性は接触角により評価される。この接触角とは、固体、液体及び気体の 3 相の接触点において、液体に引いた接線と固体面とのなす角度の内、液体を含む側の角度をいう。液体と固体の接触角の測定には、例えば、非特許文献 1 に示されているように、通常、静滴法が用いられる。この方法には、接触角を直接測定する方法と、液滴の輪郭を撮影し、画像解析により角度を測定する方法とがある。実際に、非特許文献 3 には静滴法によって、溶融 Zn - Al 溶液の各種酸化物上での静的濡れ性を評価する方法が記載されている。 30

【0003】

他の濡れ性評価手法として、メニスコグラフ法による濡れ性評価などがある。メニスコグラフ法では、非特許文献 2 に記載されているように、試料が液中に浸漬された際、その試料に働く力の時間変化が測定されるようになっている。その試料に働く力がある程度一定になった場合での力（平衡濡れ荷重）が測定され、例えばはんだ付け性等を評価する上で有効なものとなっている。 40

【0004】

特許文献 1 では、固体の液体に対する濡れ性を、より簡便に評価可能な手法を提案している。具体的には、二つの被評価固体を対向させて V 字体を作成し、これを評価液体に浸漬した際の、該液面からの壁面表面への上昇高さの値を測定し、該測定値を被評価固体の被液体に対する濡れ性を評価している。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【文献】小野周著「表面張力」、共立出版、1980、p. 82

【文献】藤間貞行「メニスコグラフによる皮膜のはんだ濡れ性評価」、表面技術、201 50

2、63巻、11号、p.660

【文献】YUNKYUM KIM「Wettability of $Mn_xSi_yO_z$ by Liquid Zn-Al Alloys」、METALLURGICAL MATERIALS TRANSACTIONS B、2010、Vol.14B、p.872

【特許文献】

【0006】

【文献】特開平06-148056号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

非特許文献1に記載されている方法には、接触角を直接測定する方法と、液滴の輪郭を撮影し、画像解析により角度を測定する方法がある。しかし、前者は主観的な判断によるため精度に問題があり、後者は煩雑な操作を伴う問題がある。また、この方法には接触角が大きくなるほど、測定誤差が大きくなる不都合もある。さらに、これらの手法は、常温での測定を想定しており、高温かつ易酸化性の溶融物での測定が難しいという問題がある。

【0008】

これに対し、非特許文献3では、液滴試験を行うステージを高温・還元焼鈍可能なチャンバー内に設置することで、任意鋼板上での高温溶融亜鉛の濡れ性評価を実施している。しかし、この種の評価方法で評価しているのは、鋼板上での微小液体の濡れ性に過ぎず、例えば溶融亜鉛めっきラインのような液体中に鋼板を連続的に浸漬する実工程とは、大きく異なるという問題もある。

【0009】

非特許文献2に記載されているメニスコグラフ法は、液中に試料を浸漬する方法であり、実工程に近い濡れ性の評価が可能である。この方法では、試料が液中に浸漬された際、その試料に働く力の微小な時間変化を測定する必要があり、上記手法と同様に高い精度が要求されることに加え、測定のための高精度な荷重測定設備が必須であり、また熟練を要する。

【0010】

これに対し、特許文献1では、固体の液体に対する濡れ性を、より簡便に評価可能な手法を提案している。具体的には、二つの被評価固体を対向させてV字体を作成し、これを評価液体に浸漬した際の、該液面からの壁面表面への上昇高さの値を測定し、該測定値を被評価固体の被液体に対する濡れ性と評価している。しかし、特許文献1に記載されている数値比較では、同一条件のもとで評価対象のみを変更しなければならない。具体的には、評価液、液温度、試験片サイズ、浸漬速度、浸漬深さ等の中から、対象としたい条件のみを変更し、相対比較を行うこととなる。そのため、濡れ接触角のような絶対パラメータの測定が困難であるという問題がある。さらに、評価手法の制約上、例えば溶融金属めっき等の高温溶融物に対する濡れ性測定が困難であった。

【0011】

本発明は、液体に対する固体表面の濡れ性を、荷重測定設備を必要とせず、高精度、かつ定量的に評価することができる方法を提案することを目的とする。

【0012】

更に、評価液体面上の固体表面が暴露される環境雰囲気の状態を設定可能な、固体表面の濡れ性の評価方法を提案することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、一定の距離を隔てて対向させた評価面を有する一对の固体を、評価液体に水平に浸漬し、一对の固体間の空隙に浸入する液面高さや評価液面との差、すなわち濡れ高さを測定し、該測定値により固体の評価液体に対する表面濡れ性を評価できることを見出した。本方法によれば、濡れ性評価に荷重測定設備を用いずとも液体に対する固体表面の濡れ性を高精度に評価することがで

10

20

30

40

50

きる。

【0014】

特に、雰囲気を制御した条件下での熔融金属に対する固体表面の濡れ性を高精度に評価するのに好適である。

【0015】

本発明はこのような知見に基づきなされたもので、以下を要旨とするものである。

[1] 2個の固体を、該固体の評価対象面を隔てて対向させ、かつ、前記2個の固体の下端部全体が同一平面上に存在するように配置して試験材とし、該試験材の下端部全体が評価液体の表面と平行になるように前記試験材を前記評価液体に浸漬させる浸漬試験を行い、任意の浸漬時間において前記2個の固体間の空隙部に浸入する評価液体の液面高さと同記評価液体の表面の高さとの差、すなわち濡れ高さを測定し、
該測定値を前記固体表面の前記評価液体に対する濡れ性の評価値とする、固体表面の濡れ性評価方法。

10

[2] 前記濡れ高さ、及び、前記固体間の空隙幅に基づいて、前記固体と前記評価液体の接触角を算出し、該接触角を前記固体表面の前記評価液体に対する濡れ性の評価値とする、[1]に記載の固体表面の濡れ性評価方法。

[3] 前記浸漬試験後の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験後}}$ を測定し、該空隙幅 $w_{\text{試験後}}$ 及び前記浸漬試験前の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験前}}$ に基づき、以下の(1)式により前記濡れ高さ h を補正し、該補正後の濡れ高さ $h_{\text{補正後}}$ を前記固体表面の前記評価液体に対する濡れ性の評価値とする、[1]または[2]に記載の固体表面の濡れ性評価方法。

20

$$h_{\text{補正後}} = (h \cdot w_{\text{試験後}}) / w_{\text{試験前}} \quad (1)$$

[4] 前記補正後の濡れ高さ $h_{\text{補正後}}$ 、及び、前記浸漬試験後の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験後}}$ から、前記固体と前記評価液体の接触角を算出し、該接触角を前記固体表面の前記評価液体に対する濡れ性の評価値とする、[3]に記載の固体表面の濡れ性評価方法。

[5] 前記浸漬試験における浸漬時間を変化させた際の前記固体間の空隙部に浸入する液面高さの変化から、固液界面の濡れ拡張速度を算出する、[1]、[2]、[3]または[4]のいずれかに記載の固体表面の濡れ性評価方法。

[6] 前記浸漬試験における浸漬時または浸漬前の前記評価液面上の雰囲気を制御する、[1]、[2]、[3]、[4]または[5]のいずれかに記載の固体表面の濡れ性評価方法。

30

[7] 前記評価液体が熔融金属である、[6]に記載の固体表面の濡れ性評価方法。

[8] 前記評価液体が熔融亜鉛である、[7]に記載の固体表面の濡れ性評価方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、液体に対する固体表面の濡れ性を、荷重測定設備を必要とせず、高精度に評価することができる。また、固液界面の濡れ拡張速度を算出することも可能であり、測定対象液体表面が暴露される環境雰囲気の条件を設定可能である。具体的な活用方法として、高温の液体に対する固体表面の濡れ性を、簡便かつ定量的に測定することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0017】

【図1】図1は、本発明の表面濡れ性評価用試験材を模式的に示す図面である。

【図2】図2は、本発明の表面濡れ性評価用試験材を評価液中に浸漬した時の評価面に垂直な方向での断面模式図面である。

【図3】図3は、非特許文献2で述べられているメニスコグラフ法を説明する図である。

【図4】図4は、液面濡れが良好であった場合の濡れ上がり模式図である。

【図5】図5は、昇温により表面濡れ性評価用試験材の固体が膨らんだ場合における上面図である。

【図6】図6は、図5のA-A'線における断面図である。

【図7】図7は、昇温により表面濡れ性評価用試験材の固体がへこんだ場合における上面

50

図である。

【図 8】図 8 は、図 7 の A - A' 線における断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の手法を図 1 及び図 2 に概略で示す。図 1 に示すように、まず、対を成した 2 個の固体、すなわち 1 対の固体の各評価対象面が対向するようにスペーサーを間に挟んだ状態で 2 個の固体を固定して試験材を作製する。対向させた固体とスペーサーとを必要に応じて固定する。評価対象面は、曲率を有してもよいが、測定精度を向上させる観点からは平面であることが望ましい。また、固体は、平面形状を有する板状部材が適している。

【0019】

上記 2 個の固体の固定方法に制限はなく、溶接やネジ止め等を使用して良い。スペーサーは、固体と同等の材料で作成して良く、あるいは内部可視化のため、ガラス板等を使用しても良い。表面の濡れ性評価のためには、2 個の固体の少なくとも下端部全体は同一平面上に存在するように配置する必要がある。続いて、評価液に試験材の下端部全体が評価液体表面と平行になるように試験材を浸漬し、評価液面と浸入液高さとの差を測定し、該測定値を濡れ性の評価値とする。

【0020】

固体の寸法は採取できる試験材の寸法や浸漬する評価液体の量等により決定するが、評価液面と浸入液高さの差を測定するためには、固体の高さ（評価液面との直交方向）は 10 ~ 1000 mm であることが好ましい。固体の高さは、50 mm 以上であることがより好ましい。固体の高さは、200 mm 以下であることがより好ましい。固体の幅（スペーサー間の距離に相当）は、10 ~ 1000 mm であることが好ましい。固体の幅は、30 mm 以上であることがより好ましい。固体の幅は、150 mm 以下であることがより好ましい。

【0021】

固体間の空隙幅は濡れ性の違いによる浸入液高さの差を明瞭にする観点から 2 mm 以下が望ましい。より好ましくは 1.5 mm 以下である。一方で、空隙幅が狭すぎると固体の形状影響が大きくなり、精度を損なう恐れがある。そのため、空隙幅は 0.2 mm 以上が望ましい。

【0022】

次に、本発明の濡れ性評価方法を知見するに至った経緯を説明する。濡れ性の評価方法として接触角測定の有用性は公知であるが、前述のように接触角の測定が容易ではない。そこで、濡れ性を評価可能とする現象として「毛細管現象」に着目した。毛細管現象は、細い管状物体の内側の液体が管の中を上昇する物理現象であり、この細い管状物体を評価液に浸した際の管内部の液面高さ h から、以下の式を基に接触角を算出できる。

$$h = \left\{ \frac{2 \cos \theta}{\rho g r} \right\} \times 10^6 \quad (2)$$

ここで、 h : 液面高さ (mm)、 σ : 表面張力 (N/m)、 θ : 接触角 (°)、 ρ : 評価液の密度 (kg/m³)、 g : 重力加速度 (m/秒²)、 r : 細管の内径 (mm) を示す。

【0023】

しかし、上記液面高さの導出は、管状に作成可能な固体に限定されてしまう。そのため、管状の加工が困難な高強度鋼板等は、濡れ性を評価する固体として用いることができないという課題があった。

【0024】

そこで、より簡便かつ実用性の高い手法で前記液面高さを評価できないか鋭意検討した結果、図 1 に示したような固体間の距離である空隙幅が小さい試験材でも、同様の「毛細管現象」が発現することを見出した。

【0025】

なお、ここで述べる高強度鋼板とは、たとえば鋼組成が質量%で、C : 0.0001% 以上 0.30% 以下、Si : 0.001% 以上 2.0% 未満、Mn : 0.01% 以上 3.5% 以下、P : 0.02% 以下、S : 0.01% 以下、Al : 0.10% 以下、N : 0.

10

20

30

40

50

0.06%以下、を含有し、更にNb: 0.005~1%、Ti: 0.005~1%、V: 0.005~1%、Zr: 0.005~1%、Cr: 0.005~20%、Ni: 0.005~10%、Co: 0.005~1%、Mo: 0.005~1%、W: 0.005~1%、Ca: 0.0001~0.01%、Mg: 0.0001~0.01%、REM: 0.0001~0.01%、Sn: 0.001~0.2%、Sb: 0.001~0.2%、B: 0.0001~0.01%の1種以上を必要に応じて含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる鋼板を指す。鋼板の引張強度TSは270MPa以上であることが好ましい。

【0026】

試験材を浸漬した際の力のつり合いは、非特許文献2で述べられているメニスコグラフ法(図3)で用いられており、以下の式が成り立つ。

$$F = \cos \theta \cdot l \times 10^{-3} - V \cdot g \times 10^{-9} \quad (3)$$

ここで、F: 垂直方向の力(N)、 θ : 表面張力(N/m)、 θ : 接触角(°)、l: 被評価固体の周囲長さ(mm)、V: 浸漬部分の体積(mm³)、 ρ : 評価液の密度(kg/m³)、g: 重力加速度(m/秒²)に相当する。この関係式を基に、本発明における試験材を使用した時の、液面高さ h と接触角 θ の関係について説明する。

【0027】

図4に、液面濡れが良好であった場合の濡れ上がり模式図を示す。ここで、「濡れ上がり」とは、評価液体が固体間の空隙部分の表面を濡らして上昇する現象をいう。

【0028】

図4において、評価液面からの浸入液面高さを h (mm)、空隙幅を w (mm)とする。なお、評価液面からの浸入液面高さ h (mm)は、2個の固体を対向配置する本手法においては、2個の固体間の空隙部に浸入する液面高さ h と該評価液体の表面の高さの差を表す。以降、評価液面からの浸入液面高さ h は、濡れ高さ h と称する場合がある。ここで、液面停止時は、濡れ性による評価液体の表面張力と空隙部内の評価液体の質量とが釣り合っているため、

$$\cos \theta \cdot l = V \cdot g \times 10^{-6} \quad (4)$$

となる。図1におけるスペーサー間の長さを L (mm)と仮定すると、上式は以下のように変換できる。この時、スペーサー間の長さ L は、空隙幅 w よりも十分に大きいものとする。

$$\cos \theta \cdot (2L) = (w \cdot h \cdot L) \cdot g \times 10^{-6} \quad (5)$$

$$\cos \theta = (w \cdot h \cdot g \times 10^{-6}) / (2L) \quad (6)$$

$$\theta = \arccos \{ (w \cdot h \cdot g \times 10^{-6}) / (2L) \} \quad (7)$$

すなわち、本方法を用いれば、任意の板幅における濡れ高さ h を測定することで接触角 θ を導出でき、濡れ性を定量的に評価可能であることが分かる。また、本方法を用いれば、逆に2個の固体間の濡れ高さ h を測定し、該測定値を固体の表面の評価液体に対する濡れ性の評価値とすることが可能である。また、本方法によれば、荷重測定設備を用いずとも液体に対する固体表面の濡れ性を高精度に評価することができる。なお、本発明法による濡れ性の評価において、固体の浸漬時間を特定時間にそろえることで、異なる試料間の濡れ性を相対的に比較、評価することができる。また、その際の浸漬時間は目的に応じて変更してもよい。

【0029】

また、本発明の濡れ性評価方法に用いる評価装置は図1に示すように極めてシンプルであり、評価装置を環境雰囲気制御できる密閉装置内に設置し、該環境雰囲気下で使用可能な装置材料を選択することにより、高温環境下や、腐食環境下での液体に対する固体表面の濡れ性を高精度に評価することができる。

【0030】

一般に、荷重測定設備を高温環境下や、腐食環境下で使用出来るようにすることは容易ではない。ここで、高温とは100以上2000以下である。本方法においては、評価液体が高温の場合にも濡れ性の測定が可能であるという特徴から、熔融金属に対する固

10

20

30

40

50

体表面の濡れ性を評価するのに適している。特に、工業的見地から液体に対する固体表面の濡れ性を高精度に評価することが求められる金属めっき用の高温溶融物を評価液体とする場合は、評価液体の温度は100以上700以下となる場合が多い。本発明の濡れ性評価方法は、特に金属のめっき処理において、融点が400以上である場合が多い溶融亜鉛を評価液体として固体表面の濡れ性を評価するのに適している。

【0031】

なお、固体が2個共に同一の場合は導出した接触角が該固体の濡れ性を示すが、固体が異なる2個の材料の場合は導出した接触角が2個の固体の異なる接触角の平均値となる。ここで、濡れ高さhは下記となる。

$$h = \{ (\cos \theta_{\text{固体1}} + \cos \theta_{\text{固体2}}) / (gr) \} \times 10^6 \quad (8)$$

従って、本発明の濡れ性評価方法を用いれば異なる材料からなる固体2個が組み合わされた構造における評価液体の接触角も測定可能である。

【0032】

加えて本発明の濡れ性評価方法では、上記浸漬を雰囲気制御した密閉装置内で実施することが可能であるから、種々の環境雰囲気下での液体に対する固体表面の濡れ性を高精度に評価することができる。上記金属めっき用の高温溶融物を評価液体とする場合として、溶融亜鉛めっきを想定すると、代表的な雰囲気要素例としては、水素濃度、酸素濃度、一酸化炭素濃度、二酸化炭素濃度、水蒸気濃度を表す指標として露点などが挙げられ、これらの要素を制御したガス雰囲気が濡れ性に及ぼす影響についても評価可能である。

【0033】

上記の要素を制御した雰囲気中の残部の不活性ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられる。特に、本発明においては、雰囲気制御した密閉装置内で雰囲気ガスと固体の酸化反応等の化学反応を生じさせて固体表面を前記反応により生じた反応生成物で一部または全部を被覆させることが可能であり、その状態で液体に対する固体表面の濡れ性を評価することが可能であるという特徴を有する。例えば、鋼板で作製した試料を所定の雰囲気に制御したガス雰囲気中で所定時間保持して前記鋼板の表面を酸化させ、酸化物で被覆された試料をめっき用の高温溶融金属に外気に触れさせることなく浸漬することで、酸化物で被覆された鋼板とめっき液の濡れ性を評価することが可能である。つまり、本発明においては、評価液体と、反応生成物によって一定の被覆率で被覆された固体との濡れ性を評価することが可能である。

【0034】

ボックス内で化学反応と濡れ性評価を連続して実施することで、室温まで冷却することによる反応生成物の結晶構造変化や密着状態の変化、外気との接触による酸化等が防止でき、高い精度で濡れ性の評価が可能であるという利点を有する。また、このような評価により、評価液体に対する固体の濡れ性に及ぼすガス雰囲気組成の影響を把握することが可能である。従って、本発明においては、固体を評価液体に浸漬する時もしくは浸漬する前の評価液面上の雰囲気温度、水素濃度、酸素濃度、一酸化炭素濃度、二酸化炭素濃度、露点のいずれか一つ以上を制御することが好ましい。

【0035】

また、本方法では試験材を例えば円筒形のように成形加工する必要が無い場合、高強度鋼板の様な成形が困難な材料の濡れ性評価に好適である。

【0036】

さらに、一般に、微量の評価液では固体表面と評価液が反応することにより評価液の化学組成が変化する場合や、固体の温度の影響を受けて評価液の温度が顕著に変化する場合がある。一方、本発明の濡れ性評価方法によれば、評価液中に試料を浸漬することで、評価液体に対する固体表面の濡れ性を評価することができる。即ち、評価液中に浸漬することで評価液の組成の変化や評価液温度の変化を無視できるほどに小さくすることができ、評価液の組成や温度の変化が小さい状態での濡れ性を精度よく測定することもできる。

【0037】

例えば、評価液として溶融亜鉛浴を用い、固体として鋼板を用いる場合には、評価液で

10

20

30

40

50

ある溶融亜鉛めっき浴液中の Al は、固体の鋼板表面に微量に存在する酸化物と反応して酸化物を還元する。したがって、もし、評価液として微量の液滴を用いると液滴中の Al の消費量が大きくなり、液滴中の Al が消失して、鋼板表面の酸化物の還元が不十分になる場合がある。さらに、微量の液滴を滴下した後に、液滴の温度が鋼板の温度と異なる場合、液滴の体積が小さいほど、液滴の滴下後の温度変化が大きくなる。その結果、本発明のように評価液の液体の中に浸漬することを想定した場合とは、化学組成や温度の点で異なる結果となる。一方、本発明の濡れ性評価方法によれば、評価液中に試料を浸漬するため、評価液の組成の変化や評価液温度の変化を無視できるほどに小さくすることができ、評価液の組成や温度の変化が小さい状態で、評価液体に対する固体表面の濡れ性を精度よく評価することができる。

10

【 0 0 3 8 】

本発明の濡れ性評価方法では、濡れ性を評価するために想定する生産方法に対応させて、評価液の液体としての体積を適切に設定することが好ましい。

【 0 0 3 9 】

評価液の液体としての組成変化や温度変化の影響を軽減する観点から、固体の評価面積片側 1 mm^2 あたり（両面 2 mm^2 あたり）、評価液の液体としての体積は 0.8 mm^3 以上とすることが好ましく、 1.2 mm^3 以上とすることがさらに好ましい。

【 0 0 4 0 】

また、本発明での濡れ性評価に際し、固体の評価液体への浸漬深さは、 60 mm 以下が望ましい。本発明では、評価液体が濡れ上がった高さや浴液面との差分から濡れ性を算出するため、濡れ性の算出結果は固体の浸漬深さの影響を受けないが、固体の評価液体への浸漬深さを 60 mm 以下とすることで、固体下端の評価液浸入部から、固体/評価液体間の反応で消費された元素が即座に補充されるため、固体間の空隙に浸入した評価液体の成分組成の変化を抑制することができる。固体と評価液体の化学反応による成分組成の変化を抑制する観点からは、固体の評価液体への浸漬深さは、より好ましくは、 50 mm 以下である。さらに評価液体中の消費元素の補充を十分に行う観点から、評価液の液体としての体積は、固体面積片側 1 mm^2 あたり（両側 2 mm^2 あたり）、 5 mm^3 以上とすることがさらに好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

また、本評価手法は、特許文献 1 のような常温での測定を前提とした従来法と異なり、昇温・冷却に伴う固体の形状変化が懸念される高温溶融金属等での評価に特に有用であり、浸漬試験前後の固体間の空隙幅である、 $w_{\text{試験前}}$ 及び $w_{\text{試験後}}$ を測定することで、以下の計算式に基づいて濡れ高さを補正し、より高精度に濡れ性を評価可能である。

30

$$h_{\text{補正後}} = (h \cdot w_{\text{試験後}}) / w_{\text{試験前}} \quad (1)$$

ここで、固体に形状変化が生じる場合には、固体がたわんだり反ったりして、形状が不定形に変化する場合も含まれる。このような場合における、浸漬試験後の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験後}}$ は、浸漬試験後の固体間の距離のうち浸漬部のスペーサー間の中心部分の固体間の距離、と定義する。また、試験後の濡れ高さ h は、浸漬部のスペーサー間の液面垂直方向の中心線上の液面高さと評価液体の表面高さとの差、と定義する。さらに、補正後の濡れ高さ $h_{\text{補正後}}$ と試験前の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験前}}$ 、スペーサー間距離 L を、(7) 式に代入することによって補正後の推定濡れ接触角 $\theta_{\text{補正後}}$ を求めることも可能である。

40

【 0 0 4 2 】

さらに本発明の方法に依れば、特定の浸漬時間における濡れ接触角の導出を行うだけでなく、意図的に浸漬時間を変化させることで、試験材の 2 個の固体間の空隙部に浸入する液面高さの変化から、浸漬時間の異なる複数の試験材の固液界面の濡れ拡張速度、すなわち濡れ接触角の時間変化を算出することが可能である。

【 0 0 4 3 】

なお、浸漬時間の経過により評価液面が上下する場合は、空隙部に浸入する液面高さとともに評価液面の高さを測定する必要がある。

【 0 0 4 4 】

50

濡れ拡張速度の算出方法に特に定められたものは無いが、例えば、最も濡れ高さの変化が大きい浸漬時間 1 s から 5 s の差分を基に、以下のように概算することができる。

$$(\text{推定濡れ接触角 } 1^{\text{s補正後}} - \text{推定濡れ接触角 } 5^{\text{s補正後}}) / 4 \text{ s}$$

ここで、「推定濡れ接触角 $1^{\text{s補正後}}$ 」は、浸漬時間 1 s における補正後の推定濡れ接触角を指すが、補正後の推定濡れ接触角とは、実測した濡れ高さ h 、浸漬試験前後の固体間の空隙幅 $w_{\text{試験前}}$ 、及び $w_{\text{試験後}}$ を (1) 式に代入して算出した補正後の濡れ高さ $h_{\text{補正後}}$ を用い、(7) 式によって推定される角度である。

【実施例】

【0045】

評価液体として 460 の 0.2 質量%の Al を含有する熔融亜鉛、固体として純鉄板
10
を使用した。さらに、純鉄板上に PVD を用いて SiO_2 あるいは MnO を平均厚さ $1 \mu\text{m}$
となるように製膜させた固体も使用した。スペーサーには SUS304 板を用いた。試
験材は同一形状の 2 個の固体を使用し、固体とスペーサーを貫通するような穴あけ加工を
実施した後、ボルトネジで固定して用いた。この固体を用いて図 1 に示す試験材を作成し
、まずは 700 で再結晶焼鈍後、460 まで冷却し、熔融亜鉛浴上の雰囲気を 10%
 H_2 - 残部 N_2 および不可避的不純物として雰囲気制御した密閉装置内に評価装置全体を
設置することで、熔融亜鉛浴及び固体の酸化を防止し、この状態で、熔融亜鉛浴に 1 秒 ~
60 秒浸漬した。浸漬後の試験材については、スペーサー部分をマイクロカッターで切断
後、熔融亜鉛が濡れ上がった高さを目視測定し、浴面との差分を算出し、濡れ高さとした
20
。ここで、濡れ高さの測定は、スペーサーから最も離れた固体の浸漬部の液面垂直方向の
中心線上で実施した。

【0046】

濡れ高さは、図 4 の空隙部に浸入する液面高さ と評価液体の表面の高さの差 h に対応す
る。この時、浴面よりも濡れ上がり高さが低い場合には、濡れ高さを負の値として算出し
た。

【0047】

試験材の 2 個の固体間の空隙幅は $0.2 \text{ mm} \sim 1.2 \text{ mm}$ とし、浸漬試験後の空隙幅に
ついては、スペーサー間の中心における固体間の空隙幅について、測定を実施した。
図 5 に示すように、昇温・冷却に伴って固体の形状が変化した場合において、(1) 式を
用いて、濡れ高さを補正した。結果を表 1 に示す。
30

【0048】

【表 1】

No	固体	試験材の2個の 固体間の空隙幅 w (mm)	浸漬 時間 (秒)	濡れ高さ h (mm)	推定濡れ 接触角 θ (°)	浸漬試験後の 固体間の空隙幅 w _{試験後} (mm)	補正後 濡れ高さ h _{補正後} (mm)	補正後推定 濡れ接触角 θ _{補正後} (°)	濡れ拡張速 度 (°/s)	備考	
										参考値	参考値
1	純鉄	0.80	1	10.0	69.5	0.81	10.1	69.3	9.1	参考値	
2	純鉄	0.80	5	24.0	32.9	0.80	24.0	32.9		参考値	
3	純鉄	0.80	60	32.5	-	0.81	32.9	-		参考値	
4	純鉄+SiO ₂	0.40	1	-51.0	153.1	0.40	-51.0	153.1	0.2	参考値	
5	純鉄+SiO ₂	0.80	1	-25.5	153.1	0.80	-25.5	153.1		参考値	
6	純鉄+SiO ₂	0.80	5	-25.0	151.0	0.81	-25.3	152.3		参考値	
7	純鉄+SiO ₂	0.80	60	-25.0	151.0	0.79	-24.7	149.7	-	参考値	
8	純鉄+SiO ₂	1.20	1	-16.5	150.0	1.23	-16.9	152.5		参考値	
9	純鉄+MnO	0.80	1	-23.5	145.3	0.79	-23.2	144.3		1.8	参考値
10	純鉄+MnO	0.80	5	-21.5	138.8	0.78	-21.0	137.2	参考値		
11	純鉄+MnO	0.80	60	-19.0	131.6	0.81	-19.2	132.3	参考値		

10

20

30

40

【0049】

表1の内、浸漬時間1秒のものが初期濡れを評価した結果に相当する。推定濡れ接触角は、空隙幅と濡れ高さから計算した結果に相当する。この時、計算には熔融亜鉛の460での表面張力 : 0.77 N/m、亜鉛密度 : 6.570 g/cm³、重力加速度g : 9.8 m/秒²を使用した。

【0050】

固体毎の初期濡れについてみると、純鉄は濡れ性が非常によいが、SiO₂及びMnOを成膜した固体では濡れ性が悪く、推定接触角が大きくなっていることが分かる。このような酸化物上での熔融亜鉛の濡れ性については、例えば非特許文献3によれば、熔融亜鉛

50

の SiO_2 及び MnO 上での静的濡れ接触角はおよそ 120° であることが報告されている。しかし、本検討で用いた方法で接触角を測定することで、実工程を想定した接触角は、非特許文献 3 に報告された接触角よりさらに大きくなることが明らかとなった。

【0051】

さらに、浸漬時間を 5 秒以上にした場合、純鉄及び MnO を成膜した固体では濡れ高さが上昇した。これは、熔融亜鉛と純鉄のような合金反応が起きる系において、時間経過によって鉄 - 亜鉛合金反応が進行し、濡れ高さの上昇（濡れ拡張）が生じることに起因するため、この濡れ高さから算出される接触角は、初期濡れに濡れ拡張が混在した値に相当し、あくまで参考値として記載した。

【0052】

一方で、 SiO_2 を成膜した固体では、浸漬時間による濡れ高さの変化はほとんど認められなかった。これは、 SiO_2 を成膜した固体上での鉄 - 亜鉛合金反応速度が、他 2 種の固体と比較して非常に遅いことを示唆している。

【0053】

濡れ拡張速度の概算方法に特に規定は無いが、ここでは最も濡れ高さの変化が大きい浸漬時間 1 s から 5 s の差分を基に、以下のように概算した。

$$\text{濡れ拡張速度} = (\text{推定濡れ接触角}_{1\text{s補正後}} - \text{推定濡れ接触角}_{5\text{s補正後}}) / 4\text{s} \quad (9)$$

以上、本発明を用いれば、任意の液体に対する固体表面の濡れ性を、より簡便かつ数値として得ることができることに加え、濡れ拡張挙動についても、定量的な比較評価が可能となる。また、昇温・冷却に伴って固体の形状が変化した場合にも、固体間の空隙幅の変化に基づいて評価液体の表面高さを補正することにより、固体表面の濡れ性を、より簡便かつ数値として得ることができる。また、特定の環境雰囲気下での液体に対する固体表面の濡れ性も測定可能である。特に、本発明は工業的に広く用いられる熔融亜鉛めっきの実操業を想定した条件でのめっき浴液体に対する固体表面の濡れ性の評価が可能である。

【符号の説明】

【0054】

1 固体

2 スペース

3 空隙幅

4 評価液

5 浸入液面

6 評価液面

F 垂直方向の力、
表面張力

l 固体の周囲長さ

V 浸漬部分の体積
接触角

h 評価液面からの浸入液面高さ

w 空隙幅

h_{補正後} 補正後の濡れ高さ

w_{試験前} 浸漬試験前の空隙幅

w_{試験後} 浸漬試験後の空隙幅

10

20

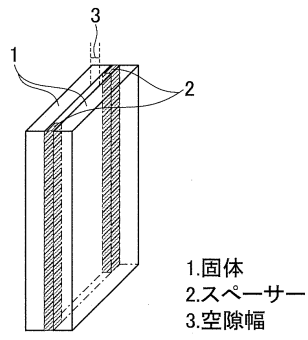
30

40

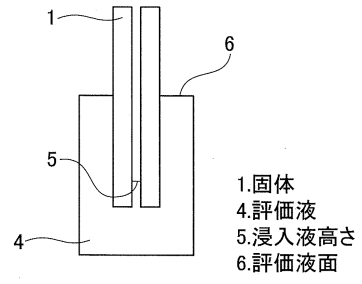
50

【図面】

【図 1】

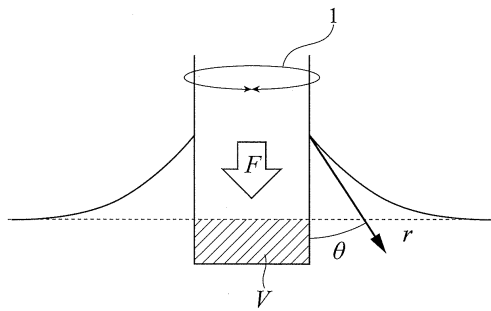


【図 2】

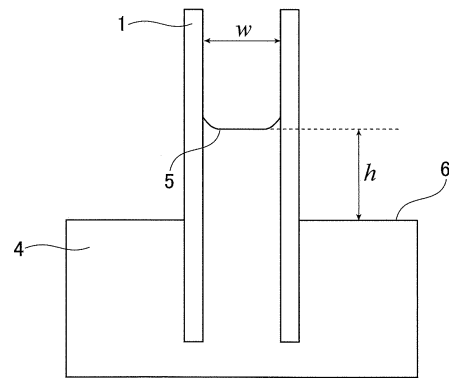


10

【図 3】



【図 4】



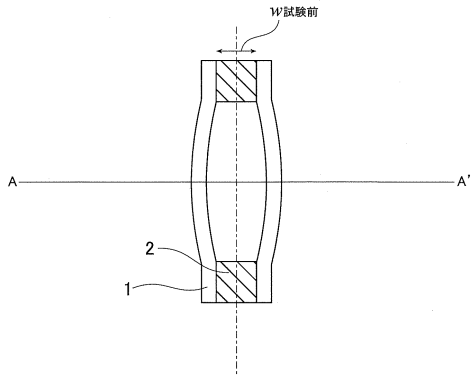
20

30

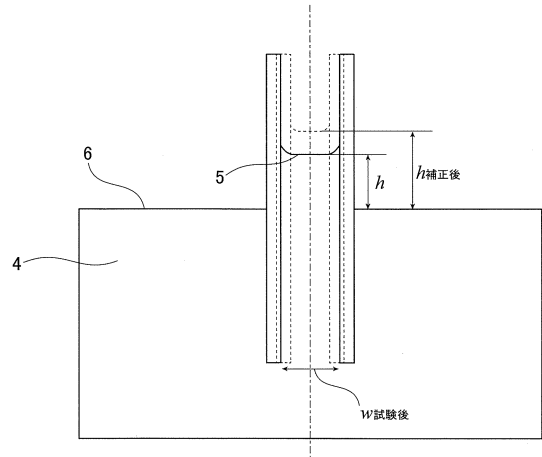
40

50

【図5】

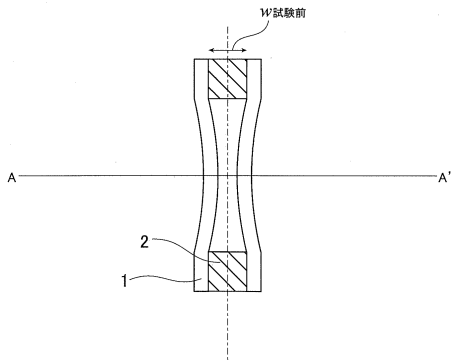


【図6】

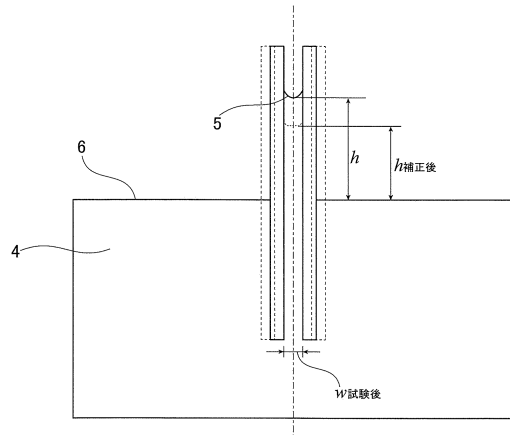


10

【図7】



【図8】



20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

(72)発明者 奥村 友輔

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 野田 華代

(56)参考文献 実開平02-150550(JP,U)

特開平06-148056(JP,A)

特開平08-068742(JP,A)

特開昭53-137054(JP,A)

特開平06-207900(JP,A)

特開平08-128993(JP,A)

特開2017-219388(JP,A)

中国特許出願公開第113188957(CN,A)

中国特許出願公開第112710588(CN,A)

米国特許第05001923(US,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G01N 11/00-13/04