

技術報告

ラジアルセル方式の電気亜鉛めつき設備の操業

松田 明*・吉原 敬久*・宮地 一明*
 広岡 靖博*・薦田 章*・木村 肇*²

Operation of Radial Cell Electroplating Line

Akira MATSUDA, Takahisa YOSHIHARA, Kazuaki MIYACHI,
 Yasuhiro HIROOKA, Akira KOMODA and Hajime KIMURA

Synopsis:

A new electroplating line started its operation in January, 1982 at Chiba Works, Kawasaki Steel Corporation, which has several excellent characteristics on operation and products such as below mentioned.

(1) Plating voltage of CAROSEL method with chloride bath is so low as under 10 V for the current density 150 A/dm².

(2) Uncoated surface of one-side electroplated product, which is perfectly free from Zn throw-around, has good phosphatability and paintability similar to those of cold rolled product.

(3) Newly designed counter flow system increases limited current density of Zn plating up to 200 A/dm².

(4) Zinc phosphate product has excellent whiteness and good paintability owing to appropriate control of Ni content in the phosphate film.

(5) Hydrogen quantitative feeding method has been developed for smaller deviation of Cr coating weight and color tone of chromate product. Resin coating on chromate product improves corrosion resistance and antifingerprint property.

1. 緒 言

最近、電気亜鉛めつき鋼板は自動車、家電あるいは建材の用途において需要の伸びが期待され、合金めつきを主体とした新製品の開発が鋭意進められている^{1)~5)}。それに伴い低コスト化および高電流密度めつき化をねらって電気亜鉛めつき設備の改良や開発もさかんに行われている⁶⁾⁷⁾。

川崎製鉄(株)では千葉製鉄所において 1982 年 1 月に新鋭の電気亜鉛めつき設備が完成し、その後順調に稼動している。めつき方式として CAROSEL (Consumable Anode Radial One-Side Electrolytic) 方式⁸⁾を選択し、独自で両面めつきへの適用と高電流密度めつき操業への改良を行っている。めつき浴として国内で初めて全塩化物浴を採用し、浴電導度が高いことからめつき消費電力が大幅に節減されている。また、全塩化物浴めつきは従来の硫酸塩浴めつきと異なつた特徴を有している。

本報では、CAROSEL 方式の特徴と改良技術を報告し、併せて化成処理技術と製品品質について紹介する。

2. 新電気亜鉛めつき設備の概要

ラインレイアウトを Fig. 1 に、全景を Photo. 1 に示す。

2.1 基本仕様

基本仕様を Table 1 に示す。

2.2 めつき装置

めつき装置は U. S. Steel Corp. が開発した CAR-

Table 1. Line specifications.

Type	Improved radial cell
Base metal	Hot rolled coil Cold rolled coil
Sheet thickness	0.4 to 1.6 mm
Sheet width	760 to 1550 mm
Coil I.D.	508 and 610 mmφ
Coil O.D.	2134 mmφ max.
Coil weight	25 t max. (entry section 42 t max.)
Line speed	120 m/min max.
Production capacity	20 000 t/month

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 1983)

* 川崎製鉄(株)千葉製鉄所 (Chiba Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

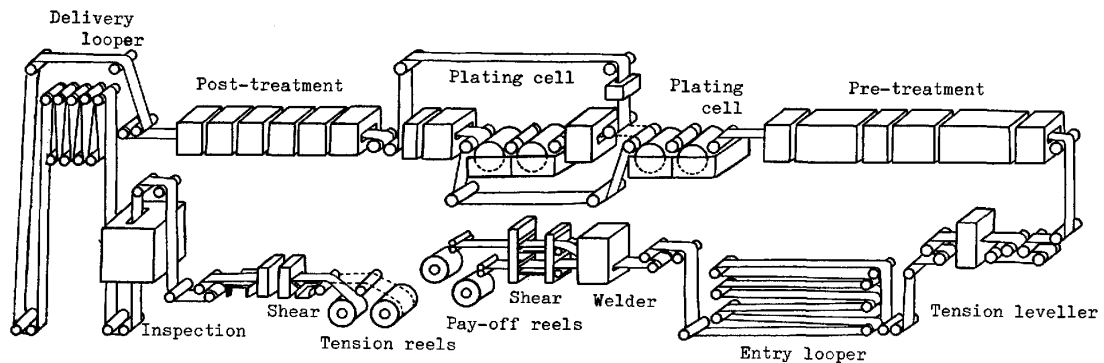


Fig. 1. Schematic diagram of EGL at Chiba Works.

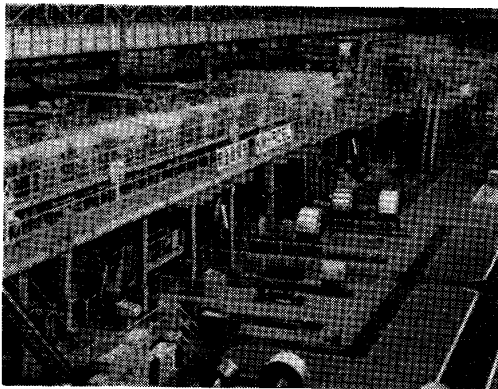


Photo. 1. General view of EGL at Chiba Works.

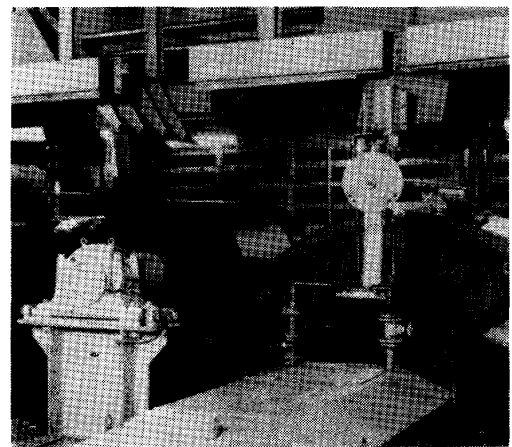


Photo. 2. Plating cells and conductor rolls.

OSEL 方式をベースとし、これに改良を加えたものである。この方式では必然的に片面ずつのめつきになるので、ストリップは片面めつきの場合と両面めつきの場合とは異なつたパスを通つてめつきされる。

2.3 化成処理装置

化成処理装置としてディップ型りん酸塩処理槽とスプレー型クロメート処理槽および樹脂コート用ロールコーターが配置されている。これらの処理の切替やラインスピードの変化に対応したゾーン切替はすべて自動で行われ、切替時の各機器の作動状態は運転室の CRT に表示される。切替に要する時間はロール、タンクの自動洗浄を含めて 1~2 min である。

3. CAROSEL 方式の特徴と改良

3.1 CAROSEL 方式の概要

CAROSEL 方式のめつきセルでは、ストリップは大径のコンダクターロールに巻きつけられてめつき浴中に浸漬し、コンダクターロールに沿つて円周上に配置された弓型の Zn アノードとの間に通電することによりめつきされる。コンダクターロールはロール胴長中央部に導電面を有し、その両側はゴムライニングにより絶縁さ

れている。Photo. 2 にめつきセルとコンダクターロールの外観を示す。亜鉛アノードは幅 160 mm 程度の鋳造片であつて、傾斜したメインアノード上に並べて装入され、めつきによる消耗を補償する横方向のプッシングにより常時一定の極間距離を保っている。

3.2 CAROSEL 方式の特徴

3.2.1 片面めつき

Fig. 2 に片面めつき鋼板の非めつき面の亜鉛つきまわりを原子吸光分光光度計を使用して測定した結果を示す。従来法では避けられなかつた亜鉛つきまわりが完全に防止されていることがわかる。これはコンダクターロールの構造からストリップの両エッジはゴムによつて完全にシールされ、裏面へめつき液が侵入しないためであると考えられる。したがつて従来のような液面調整やエッジマスクは不要であり、非常に容易に片面めつきが製造できる。

3.2.2 めつき電圧

Fig. 3 にめつき電流密度とめつき電圧の関係を示す。150 A/dm² という高電流密度が 10V 以下の低電圧で得られていることがわかる。めつき電圧は(1)式で示される。

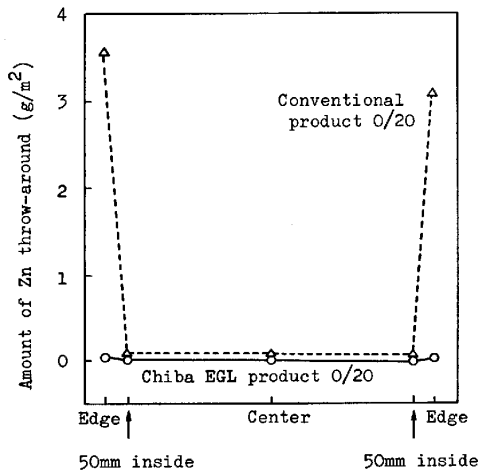


Fig. 2. Throw-around of Zn on uncoated surface of one-side electrogalvanized sheet.

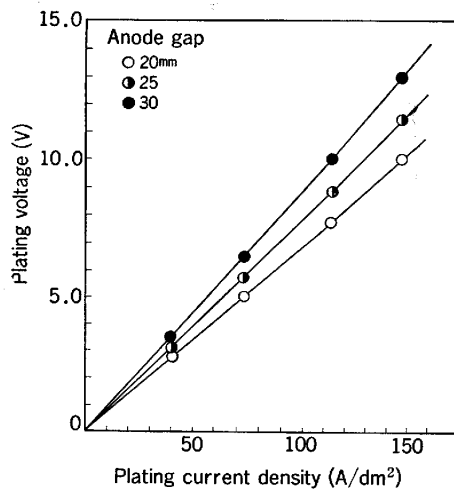


Fig. 3. Relation between plating current density and plating voltage.

$$V = E + I(l/G \cdot S + r) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 V : めつき電圧 [V] E : めつき過電圧 [V]

l : 極間距離 [cm] I : めつき電流 [A]

G : めつき液の電導度 [Ω /cm]

S : アノード面積 [cm^2] r : その他の抵抗 [Ω]

したがって下記に示す CAROSEL 方式の特徴によりめつき電圧が低いと考えられる。

(1) めつきセル内でのストリップパスがコンダクターロールによつて一定位置に保たれるので、アノードを接近させ極間距離 l を小さくできる。(寄与率 20%)

(2) めつき浴に全塩化物浴を使用しているため、めつき液の電導度 G は $0.5 \Omega/\text{cm}$ と非常に高い。(65%)

(3) 可溶性アノードを使用しているため、めつき過電圧 E はほとんど 0 である。(5%)

(4) コンダクターロールとアノードは対向しているため、ストリップ中を流れる電流に対する抵抗が小さ

い。(10%)

このためめつき消費電力は従来法の 1/3~1/4 に著しく節減される。

3.2.3 可溶性アノード

従来の可溶性アノード方式に見られたアノード交換によるライン停止や幅調整等の作業は必要なくなり、また重筋作業も全くない。一方可溶性アノードの利点として不溶性アノードにおけるガス発生や不純物の混入、浴濃度管理などの煩雑さを避けることができ、安定した操業が可能である。

3.3 CAROSEL 方式の改良

3.3.1 両面めつき

両面めつきの場合、Fig. 3 に示すようにストリップは反転のためにボトムバイパス槽を通過する。塩化物浴では反転後の後めつき面の亜鉛被覆度の悪化が SEM 観察により確認された。

そこでボトムバイパス槽の湿潤液について検討したところ、Fig. 4 に示すように、湿潤液中の亜鉛濃度が高いと後めつき面の亜鉛被覆度が悪くなることがわかった。湿潤液の亜鉛濃度を 50 g/l 以下に管理することにより表裏ともに亜鉛被覆度の良好なものが得られている。

また、先めつき面については、後めつきのセル通過時の湿潤液の改良あるいはコンダクターロールの適正なプロフィール管理によつて亜鉛の溶解や汚れ発生を防止し、表裏色調差のない白色度の優れた両面めつきが得られている。

3.3.2 カウンターフローシステムの開発

従来の CAROSEL 方式ではラインスピードの低い領域での限界電流密度の低下が問題であり、Fig. 5 に示すように特にアップパスが悪かった。

一般に限界電流密度は(2)式⁹⁾¹⁰⁾で表される。

$$I_1 = 0.036nFC_0 D^{2/3} \nu^{-1/5} l^{-1/5} u^{4/5} \dots\dots\dots (2)$$

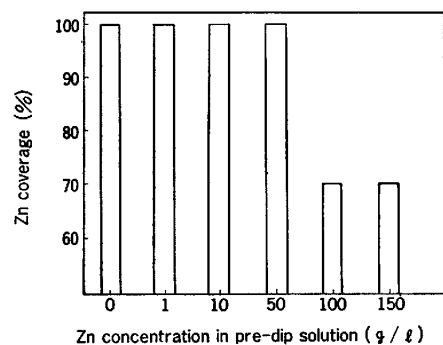


Fig. 4. Effect of Zn concentration in pre-dip solution on Zn coverage of 10 g/m^2 coating.

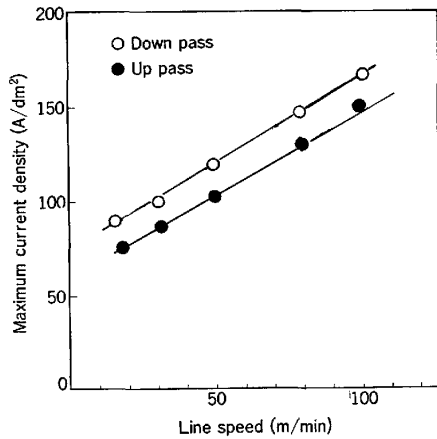


Fig. 5. Relation between line speed and maximum current density of original CAROSEL : Zn 100 g/l, 50°C, pH5.

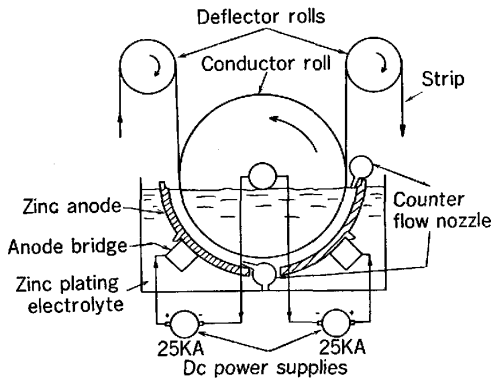


Fig. 6. Schema of counter flow system.

ただし、 I_1 : 限界電流密度 [A/cm²] n : イオン価
 F : ファラデー定数 C_0 : 液中金属イオン濃度 [g/cm³]
 D : 拡散定数 [cm²/s]
 ν : 液動粘度 [cm²/s] u : 相対流速 [cm/s]
 l : 代表長さ [cm]

従来、めつき液の供給をセル底部から行っていたので、ストリップと液流との相対速度 u はアップパスとダウンパスでは差を生じ、アップパスは極端に低かった。その結果、(2)式からアップパスの限界電流密度は低くなると考えられ、またダウンパスにおいても、セル底部からの液がストリップ進行方向のアップパス側へ優先的に行くので十分な流れが確保できず、ラインスピードの低下に伴う限界電流密度の低下は避けられなかった。

そこで、この問題を解決するために当社独自で検討した結果、Fig. 6 に示すカウンターフローシステムが有効であることがわかった。アップパスとダウンパスにおいてストリップ進行方向と逆方向にめつき液を流し、相対速度を 50 cm/s 以上に高くすることにより、Fig. 7 に示すように低速域においても 100 A/dm² 以上の高電流密度操業が可能となり、さらに高速域では 200 A/dm²

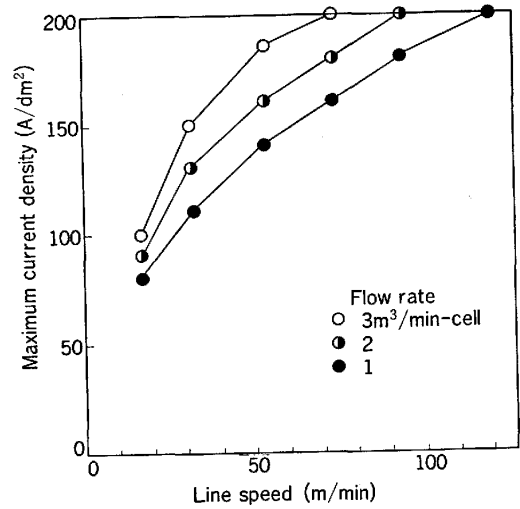
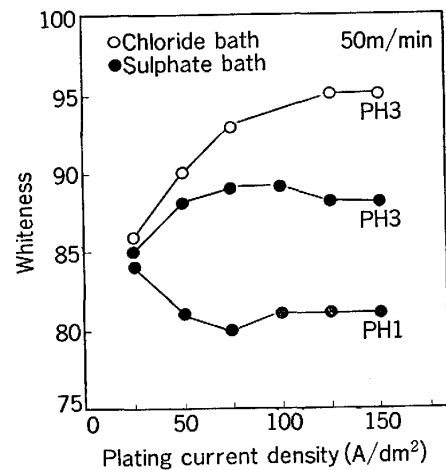


Fig. 7. Relation between line speed and maximum current density of counter flow system : Zn 100 g/l, 50°C, pH5.



Chloride bath ZnCl₂ 210 g/l, KCl 350 g/l

Sulphate bath ZnSO₄·7H₂O 440 g/l, Na₂SO₄ 20 g/l

Fig. 8. Effect of plating current density on whiteness by rotating cathode cell.

まで大幅に向上した。

このシステムは、Zn-Fe や Zn-Ni 合金めつきにおいても有効であることがわかっている。

3.3.3 塩化物浴亜鉛めつきの特徴

直径 31 cm の回転陰極セルを使用して、亜鉛めつきし、塩化物浴と硫酸浴について、亜鉛めつきの白色度と電流密度の関係を Fig. 8 に示した。なお、白色度は色差計 (日本電色 K. K. 型式 DP-1001) を用いて測定した。塩化物浴より得られる亜鉛めつきの白色度は硫酸浴のものより高く、電流密度が高いほど良好となる傾向があることがわかった。ライン材においても同様の傾向を示し、電流密度 50 A/dm² 以上で白色度 90 以上と従来になく良好なものが得られている。

塩化物浴から得られる亜鉛めつきの結晶は Photo. 3

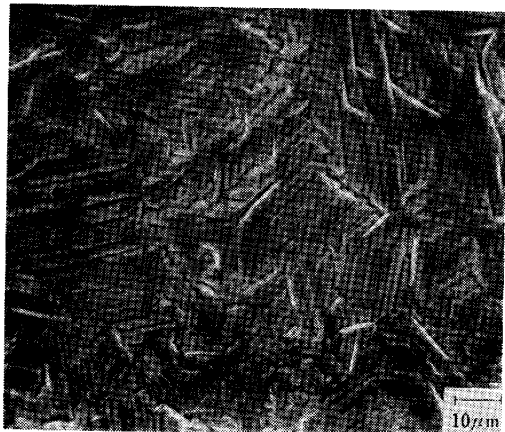


Photo. 3. SEM photograph of Zn deposit.

に示すように凹凸の少なく平滑で、かつ比較的大きな稠密六方晶である。

4. 化成処理製品の品質性能

化成処理として、りん酸塩処理とクロメート処理および樹脂コート処理を行っており、それぞれについて技術上の特徴と製品の品質性能について述べる。

4.1 りん酸塩処理

りん酸塩処理製品は塗装下地として広く使われているが、最近、外観色調として白色度の高い製品が要求されることが多い。

一般にりん酸塩処理液は、りん酸亜鉛を主成分とし、塗装性能を向上する目的で Ni が含有されている。りん酸塩処理液中の Ni 濃度を 0~0.30 g/l まで変化させて、りん酸塩皮膜中の Ni 含有量と白色度の変化を調査し、その結果を Fig. 9 に示す。なおりん酸塩皮膜中の Ni 含有量は蛍光 X 線を使用して測定した。これから、Ni 濃度の減少に伴いりん酸塩皮膜中の Ni 含有量は減少していき、白色度は良好となることがわかった。りん酸塩皮膜中の Ni 含有量が 0~15 mg/m² のものについ

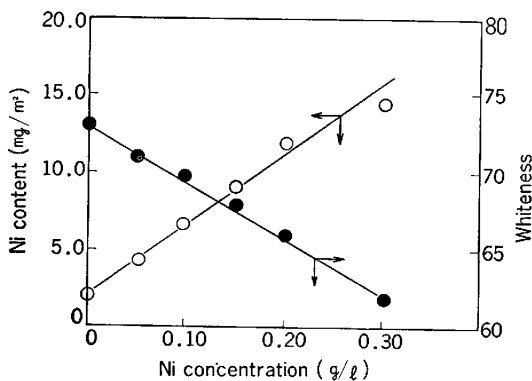


Fig. 9. Effect of Ni concentration in zinc phosphate solution on Ni content and whiteness.

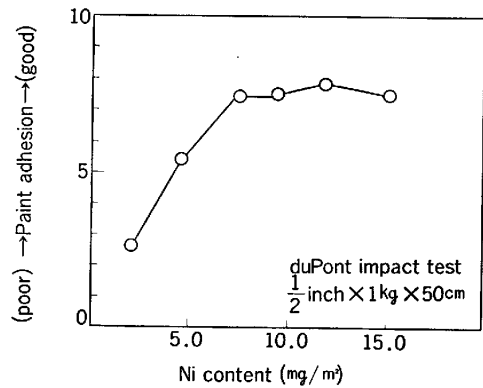


Fig. 10. Effect of Ni content in zinc phosphate film on paint adhesion.

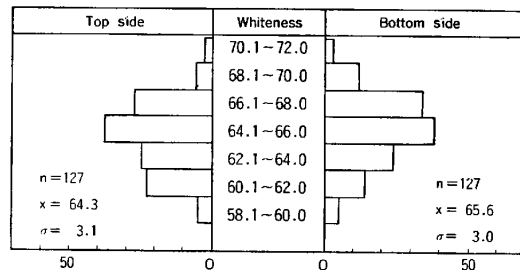


Fig. 11. Distribution of whiteness of zinc phosphate product.

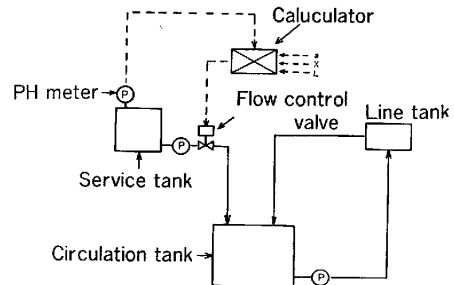


Fig. 12. Schema of hydrogen quantitative feeding method of chromate treatment.

て、アルキッドメラミン系塗料の密着性を調べたところ、Fig. 10 に示すように、良好な塗膜密着性を得るには Ni 含有量が 7 mg/m² 以上必要であることがわかった。

以上の知見に基づき、ライン材においてりん酸塩皮膜中の Ni 含有量を適正に管理することにより、Fig. 11 に示すように表裏ともに白色度の良好な製品が得られており、また、塗装性能も良好であることが確認されている。

4.2 クロメート処理

クロメート処理は反応タイプで行っており、Cr 付着量の制御は新しく開発した水素定量補給法によって行われている。水素定量補給法とは、必要とする Cr 付着量からあらかじめ算出される H⁺ 消費量に対応して H⁺ を

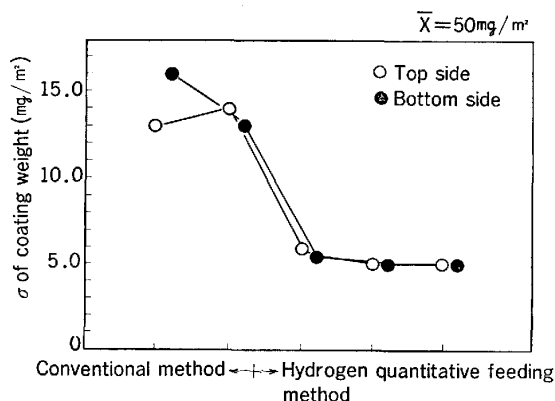


Fig. 13. Monthly deviation of Cr coating weight of chromate product.

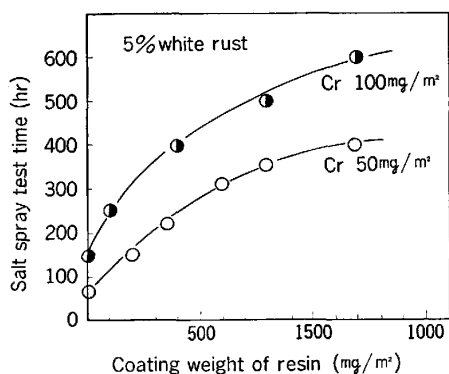
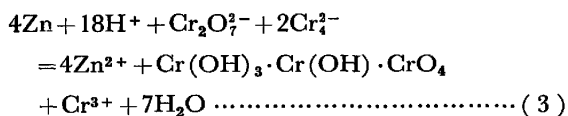


Fig. 14. Effect of coating weight of resin and Cr on corrosion resistance of resin coated product by salt spray test.

補給する方法であり、Fig. 12 にそのシステムを示した。

反応タイプのクロメート処理の場合のクロメート皮膜の生成機構は次のように言われている¹¹⁾。すなわち、めつき層の Zn 溶解に伴う H₂ ガスの発生と還元反応によりめつき層表面付近の pH が上昇し、水酸化クロムを主体としたクロメート皮膜が生成する。この反応のマスバランスは(3)式で示される。



これから単位時間当たりの H⁺ の必要補給量が算出され(4)式で示される。

$$y = \frac{3}{13} axl \dots (4)$$

これから補給液の流量は(5)式で示される。

$$f = \frac{3}{13} axl 10^9 \dots (5)$$

ただし、y: 単位時間当たりの H⁺ の必要補給量 [mg/min]

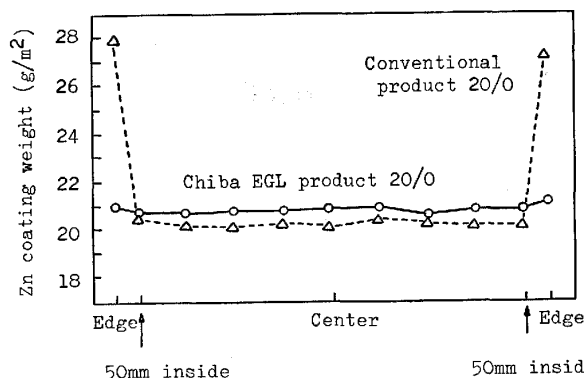


Fig. 15. Zn coating weight profile of coated side of one-side electrogalvanized sheet.

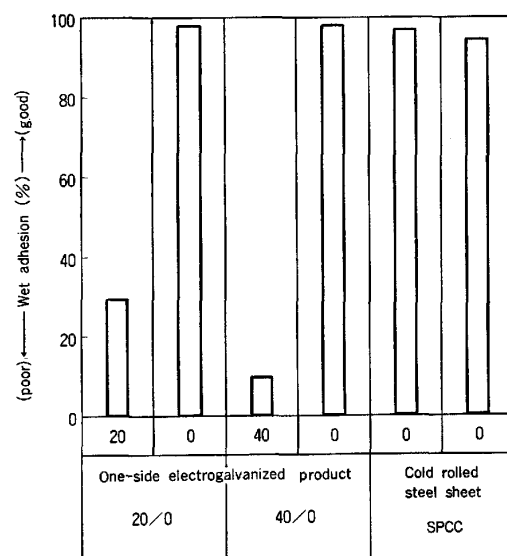


Fig. 16. Wet adhesion of 3 coat paint on one-side electrogalvanized product.

a: Cr 付着量 [mg/m²] x: ラインスピード [m/min]

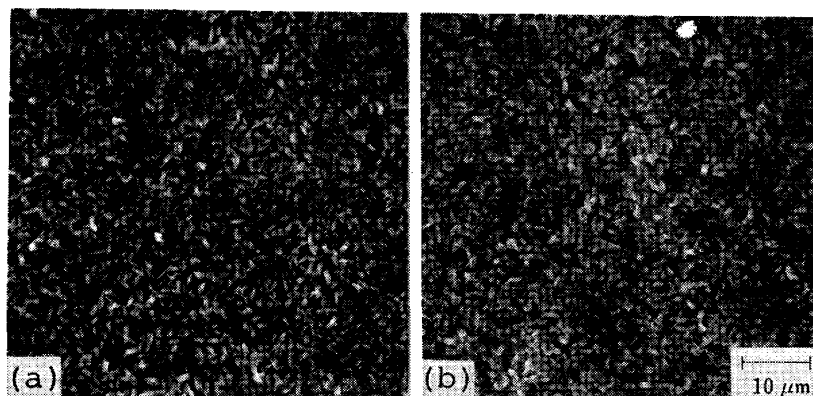
l: 板幅 [m] f: 補給液の流量 [mg/min]

p: 補給液の pH

Fig. 13 に示すように、本法では従来法と比較して Cr 付着量のコイル間のばらつきは小さくなっている。これは、Cr 付着量の変動した場合に、H⁺ 補給量と H⁺ 消費量のアンバランスにより pH が自然に変化し、目標 Cr 付着量に戻った時に pH が安定するという本法特有の自動安定のメカニズムによるものと考えられる。

4.3 樹脂コート処理

音響、家電外板等の用途には、裸耐食性の他に耐指紋性あるいは白色度の高い美しい外観色調が要求される。この要求に対応して、従来のクロメート皮膜上に水溶性樹脂をロールコーターにより塗布したものを新しく開発した。この樹脂コート処理は外観が美しく、耐指紋性が



(a) Uncoated surface of one-side electrogalvanized sheet P ratio 0.93

(b) Cold-rolled steel sheet P ratio 0.92

Photo. 4. SEM photographs of zinc phosphate coating.

(BT-3004M 50 g/l, 50°C, dipped)

優れているのに合わせて、Fig. 14 に示すように膜厚 400 mg/m^2 以上で SST 200 h 以上の裸耐食性を有している。

5. 片面亜鉛めつき鋼板の品質

CAROSEL 方式では非めつき面の亜鉛つきまわりがないことが特徴であり、以下に述べるような非常に優れた品質性能を有している。

5.1 めつき面の亜鉛付着量プロフィール

板幅方向の亜鉛付着量プロフィールを Fig. 15 に示した。CAROSEL 方式では、アノードの幅調整あるいはエッチマスクをすることなしに、エッチオーバーコートのない均一な亜鉛付着量が得られている。

5.2 非めつき面の化成処理性、塗装性

非めつき面について、りん酸塩皮膜結晶および Phosphohyllite 比 (P比)¹²⁾¹³⁾ を Photo. 4 に示した。ディップ処理において、非めつき面の結晶は冷延鋼板と同様に緻密で、P比の高い良好なものが得られている。

また、この非めつき面の電着塗装および3コート後の塗膜密着性・耐食性はいずれも良好であり、冷延鋼板と同様に優れている。Fig. 16 に3コート後の耐水2次密着性の結果を示した。

6. 結 言

川崎製鉄(株)千葉製鉄所の新電気 Zn めつき設備は1982年1月より稼動し、以下に示すような操業上の特徴と製品品質の特性があることがわかった。

(1) CAROSEL 方式と全塩化物浴との組み合わせで、 150 A/dm^2 の高電流密度めつきが10V以下の低電圧で得られる。

(2) CAROSEL 方式の改良としてカウンターフローシステムの開発により亜鉛めつきの限界電流密度が大

幅に向上し、 200 A/dm^2 までの高電流密度めつきが可能となった。

(3) りん酸塩処理製品は、りん酸塩皮膜中の Ni 含有量の適正管理により、白色度と塗装性能ともに優れている。

(4) クロメート処理製品は、水素定量補給法による Cr 付着量の制御により、Cr 付着量および色調のばらつきが小さい。また、クロメート皮膜の上に樹脂コート処理した製品の裸耐食性は SST 200 h 以上であり、また耐指紋性が優れている。

(5) 片面亜鉛めつき鋼板の非めつき面は、亜鉛つきまわりが全くなく、りん酸塩処理性と塗装性は冷延鋼板と同様に優れている。

文 献

- 1) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 771
- 2) 伊藤亀太郎, 金丸辰也, 新井勝利, 佐藤道夫, 羽田隆司, 都築安彦, 小島治男, 山本 司: 鉄と鋼, 69 (1983), S 336
- 3) 原 富啓, 渡辺 勉, 安谷屋武志, 本間俊之: 鉄と鋼, 67 (1981), S 330
- 4) 界 裕彦, 岩井正敏, 桐原茂喜, 小久保一郎: 鉄と鋼, 67 (1981), S 980
- 5) 吉原敬久, 木村 肇, 原田俊一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 779
- 6) 福田修三, 大久保豊, 阿部正広, 庄司政治: 鉄と鋼, 66 (1980), S 497
- 7) 安藤成海, 才木 孝, 岩崎清俊, 小田機東, 福田豊史, 露木 明: 鉄と鋼, 67 (1981), S 334
- 8) R. F. HIGGS, M. E. KOMP and E. J. OLES, Jr: SAE Technical Paper Series 75th (1980), 80042
- 9) 川崎元雄: 金属表面技術, 26 (1975), p. 208
- 10) 星野重夫: 金属表面技術, 26 (1975), p. 302
- 11) L. F. G. WILLIAMS: Plating, 59 (1972), p. 931
- 12) 小嶋隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 924
- 13) 内藤 茂, 米野 実: 金属表面技術, 33 (1982), p. 345