

技術報告

連続真空蒸着亜鉛めつき鋼帯の製造技術の
開発

© 1986 ISIJ

前田 正恭*・伊藤 武彦*²・梅田 昭三*²・森田 有彦*³
 築地 憲夫*⁴・愛甲 琢哉*³・橘高 敏晴*³・橋本 一義*⁵
 古川平三郎*⁵・柳 謙一*⁶

Development of Continuous Zinc Vapor Deposition Process on
Steel Strips

Masayasu MAEDA, Takehiko ITO, Shōzō UMEDA, Arihiko MORITA,
 Norio TSUKIJI, Takuya AIKO, Toshiharu KITAKA, Kazuyoshi HASHIMOTO,
 Heizaburo FURUKAWA and Kenichi YANAGI

Synopsis :

A new coating process in which zinc vapor is continuously deposited on steel strips in a vacuum has been developed through laboratory studies and pilot plant tests with maximum line speed 30 m/min. and maximum strip width 300 mm. The process has shown high productivity due to the high evaporation rate for plating from thin to thick coating. The method of instantaneous change of coating weight and the continuous operation have been achieved. The quality of the product made by this pilot plant is almost as good as electroplated one on coating adhesion and corrosion resistance.

1. 結 言

一般に広く使用されている亜鉛めつき鋼板は溶融めつき法あるいは電気めつき法で製造されている。しかし、溶融めつき法では亜鉛の付着量が約 30 g/m² 以下の薄めつき鋼板の製造が困難であり、一方、電気めつき法では亜鉛付着量の増大にともなつて、製造コストが著しく上昇するという欠点がある。

これらの従来の製造法に対して、第三の方法として真空蒸着亜鉛めつき法がある。真空蒸着亜鉛めつき法に関しては、その基礎的研究を行つた報告はあるが^{1)~9)}、この製造法によつて、工業的に亜鉛めつき鋼板を連続的に製造したという報告はまつたくない。したがつて、真空蒸着法による亜鉛めつき鋼板の連続製造技術はまつたく新しい技術といえる。真空蒸着亜鉛めつき法によれば、薄めつき鋼板から厚めつき鋼板までの製造、両面め

つき鋼板、片面めつき鋼板、差厚めつき鋼板の製造が高速度連続操業で可能となることが期待される。

かかる観点から、基礎研究の後、連続真空蒸着亜鉛めつきのパイロットプラントを設置し、本プラントを用いたテストによつてその製造技術を開発した。

2. 前処理と密着性

本研究では優れた密着性を得るための鋼板の前処理条件をバッチ式真空蒸着装置を用いて基板温度 250°C の一定の条件で調査した。Table 1 にその結果を示す。密着性は 180° 密着曲げ部にスコッチテープをはつてはく離し、これに亜鉛が付着するかどうかによつて評価した。優れた密着性は酸洗前処理と電子ビーム照射前処理では得られない。水素ガスを含む雰囲気中で鋼板表面を還元するガス還元前処理が優れた密着性を得るのに適している。この方法によれば、前処理とともに冷延ままの

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 日新製鋼(株)本社 (Head Office, Nisshin Steel Co., Ltd.)

*² 日新製鋼(株)研究管理部 (R&D Dept., Nisshin Steel Co., Ltd.)

*³ 日新製鋼(株)阪神研究所 (Hanshin R&D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

*⁴ 日新製鋼(株)阪神研究所 理博 (Hanshin R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5
Ishizunishimachi Sakai 592)

*⁵ 三菱重工業(株)広島造船所 (Hiroshima Shipyard and Engine Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

*⁶ 三菱重工業(株)広島研究所 工博 (Hiroshima Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

Table 1. Effect of pretreatments on adhesion of zinc deposited steel sheet.

Pretreatment		Adhesion
Method	Condition	
Pickling	10% HCl, Room temperature × 10s	Poor
Electron beam bombardment	Pressure: 10 ⁻⁴ Torr, 250°C × 10s	Poor
Gas reducing	50% H ₂ + 50% N ₂ , 700°C × 30s	Good

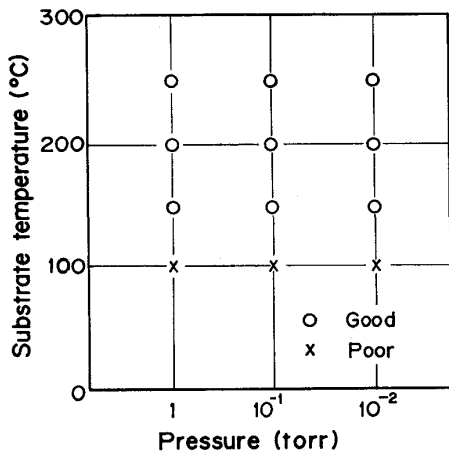


Fig. 1. Relation between atmospheric pressure and substrate temperature on coating adhesion.

鋼板の焼鈍も同時に行えるという利点を有する。

次にガス還元前処理による蒸着条件の調査結果を述べる。Fig. 1 には 50% H₂-50% N₂ 雰囲気中で 700°C で 30 s, ガス還元した冷延鋼板に, 真空蒸着時の雰囲気圧力と基板温度 (蒸着時の鋼板温度) を変えて, 真空蒸着亜鉛めつきを施した後, そのめつき鋼板の密着性を 180° 密着曲げスコッチテープテストによつて調査した結果を示す。優れた密着性は基板温度が 150°C 以上で得られ, また, 雰囲気の真空圧力は高真空にする必要はなく, 1~10⁻² Torr でよい。

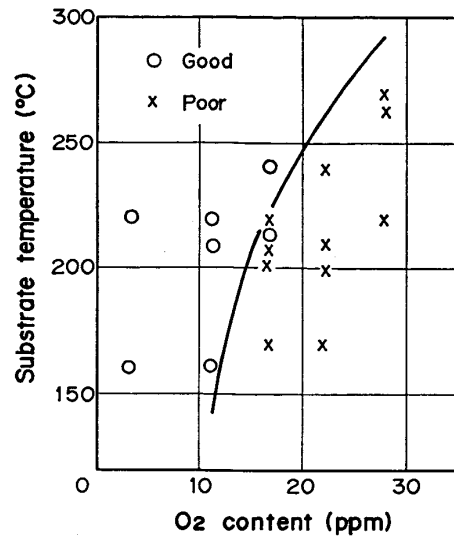


Fig. 2. Relation between O₂ content and substrate temperature on coating adhesion.

Fig. 2 は Fig. 1 と同一の条件でガス還元した後, 10⁻² Torr に真空排気し, 鋼板の温度が 400°C に下がったところで, 空気をリークさせて O₂ 量と基板温度が密着性におよぼす影響を調査した結果を示す。ガス還元後の真空蒸着までの冷却過程における微量の酸素の存在は密着性を著しく低下させる。その原因は鋼板が酸化したためと考えられる¹⁰⁾。

3. パイロットプラントの設備構成

前述の調査結果および真空排気技術の検討結果¹¹⁾¹²⁾をもとに, 前処理炉としてガス還元焼鈍炉を有する連続真空蒸着亜鉛めつき用のパイロットプラントを設置した。

Table 2 にパイロットプラントの主な仕様を示す。本プラントは板厚 0.3~0.8 mm, 板幅 150~300 mm の鋼帯に最大通板速度 30 m/min で連続的に真空蒸着亜鉛めつきを行う設備である。Fig. 3 にパイロットプラントの設備構成を示し, Photo. 1 にその外観を示す。本設

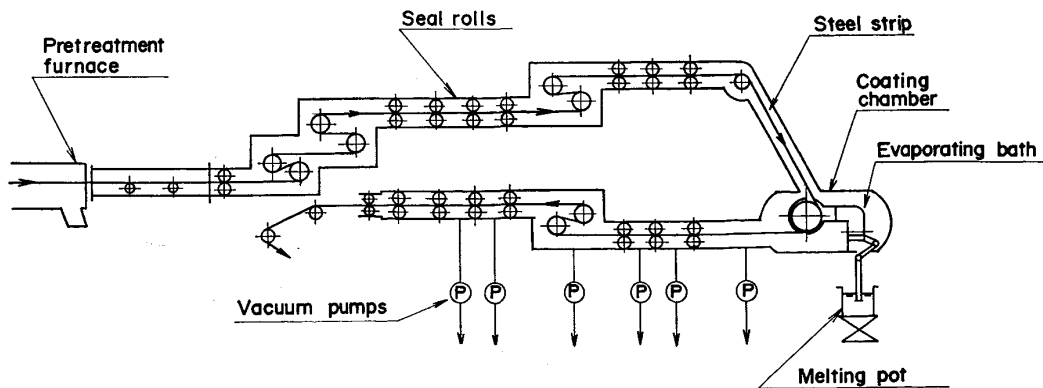


Fig. 3. Outline of a pilot plant for continuous zinc vapor deposition on steel strip.

Table 2. Specification of pilot plant.

Strip thickness	0.3-0.8 mm
Strip width	150-300 mm
Coil inner diameter	508 mm
Coil outer diameter	1 034 mm
Coil weight	1 500 kg
Line speed	6-30 m/min
Coating weight	10-90 g/m ² (one side)

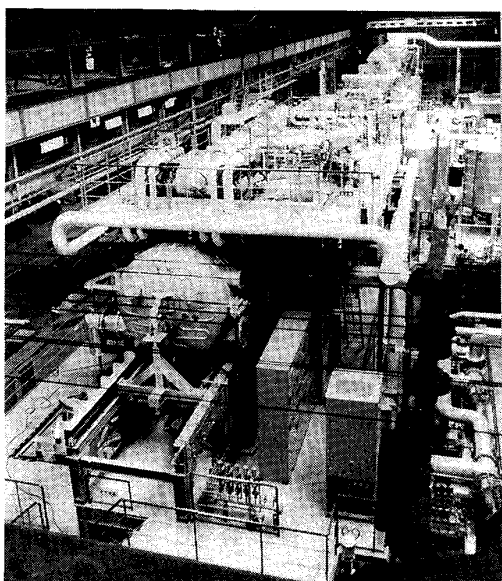


Photo. 1. Appearance of pilot plant.

備は前処理炉，真空システム，蒸着室の三つの部分から構成されている。

前処理炉には通常の溶融めつき鋼板の製造に使用されているガス還元焼鈍炉を採用した。

真空システムとしては，前処理炉出側から蒸着室までを適当な数の真空室にわけて，その真空室間で気体に働く流動抵抗を大きくし，大気圧から蒸着室までの圧力勾配をつくる真空シール装置と各真空室に排気系を接続した差動排気システムを採用した。この真空システムは蒸着室の入側，出側とも同様の構成となっている。Fig. 4に真空シール装置の構造を示す。本装置は鋼帯をはさむ上下のシールロール，シールバーから構成されている。シールロールとシールバー間およびシールロールとケーシング間のすき間を小さくすることによって，流れる気体に働く流動抵抗を大きくしている。また，上側シールロールは板厚変更に対応できるように上下方向に可動である。

Fig. 5に蒸着室の構造を示す。蒸着室内には蒸発槽，亜鉛蒸気流量を調整するシャッター，亜鉛蒸気を鋼帯面

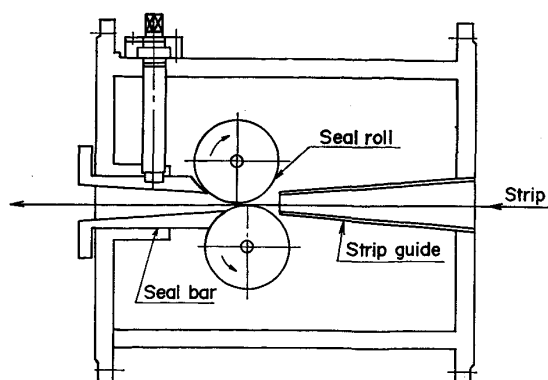


Fig. 4. Structure of sealing apparatus.

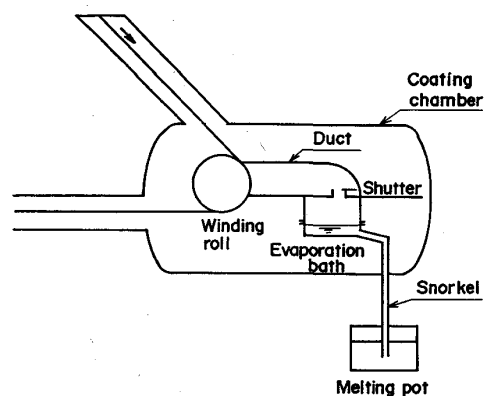


Fig. 5. Structure of coating chamber.

上に導くダクトおよび鋼帯を巻きつける巻付けロールを設けている。亜鉛は大気中にある溶解炉によつてあらかじめ溶解され，大気と蒸着室の圧力差によつて，吸上管を通つて蒸発槽に自動的に供給される。蒸発槽内の亜鉛は抵抗加熱方式のヒーターによつて加熱され蒸気となり，ダクトを通つて巻付けロール上の鋼帯に片面蒸着めつきされる。巻付けロールの周囲はダクトとつながっているカバーで覆い亜鉛蒸気の漏えいを防止している。また，亜鉛蒸気の付着を防止するために，ダクト，巻付けロールおよびそのカバーは約 500°C に加熱している。

4. パイロットプラントテスト結果と考察

4.1 蒸発速度

Fig. 6は蒸発槽内の亜鉛浴の温度を連続的に上昇させながら，蒸着亜鉛めつきを行い，亜鉛浴の温度と亜鉛の蒸発速度の関係を調査した結果である。蒸発速度はめつき付着量から算出した。蒸発速度は凝縮係数を1とした場合のLANGMÜRの理論式¹³⁾の約1/10である。本理論式によれば，蒸発速度は亜鉛浴の温度の指数関数を含む曲線で与えられるが，本調査の温度範囲では直線で近似できる。亜鉛浴の温度を上昇させると，亜鉛の突沸

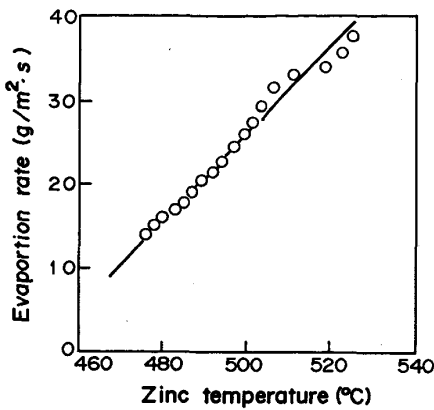


Fig. 6. Relation between zinc temperature and evaporation rate.

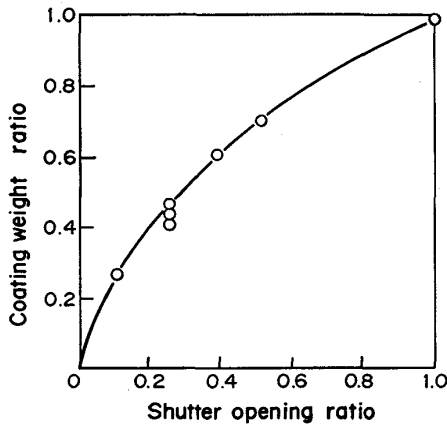


Fig. 7. Relation between shutter opening ratio and coating weight ratio.

現象によるスプラッシュ発生によつて、めつき表面外観を損なうことが懸念されたが、蒸発速度を 60 g/m²·s と高くしても、めつき表面外観への悪影響はまったく認められなかった。

このような蒸発速度の得られたことは工業的に高速で真空蒸着亜鉛めつきが可能であることを示している。例えば、蒸発速度が 60 g/m²·s であれば、蒸発面積と同じ面積の鋼板に 1s に 60 g/m²·s という高速でめつきできることを意味する。

4.2 シャッター開度と付着量

通板速度、亜鉛蒸発用ヒーター電力および板幅を一定とした条件で、シャッター開度を瞬間的に変化させると、亜鉛付着量は瞬時に変化した。Fig. 7 にその変化をシャッター開度比と付着量比の関係で示す。付着量はシャッター開度の減少につれて低下し、付着量の低下の割合はシャッター開度が小さい時に大きくなっている。したがつて、シャッターは付着量変更の手段として利用できる。

次にシャッター開度による付着量の変化の様子を考察する。付着量から算出した単位時間当たりの亜鉛蒸気流量から、亜鉛蒸気の流速は音速であると考えられた。このことから、単位時間当たりの亜鉛蒸気流量 G はシャッター開口面積 S と蒸発槽内の亜鉛の蒸気圧 P に比例すると考えられ¹⁴⁾,

$$G = a \cdot S \cdot P \dots\dots\dots (1)$$

を得る。ここで、 a は比例定数である。

亜鉛浴面の直上では亜鉛の蒸気圧はその飽和蒸気圧 P_s であつて、飽和蒸気圧 P_s に相当する亜鉛が蒸発しようとするが、実際には蒸発槽内の亜鉛蒸気は亜鉛を蒸発させないように作用する。このため、シャッター部を流れる単位時間当たりの亜鉛蒸気流量 G 、すなわち、単位時間当たりの亜鉛蒸発量は亜鉛の飽和蒸気圧 P_s と蒸発槽内の亜鉛の蒸気圧 P の差に比例すると考えられ、

$$G = b \cdot (P_s - P) \dots\dots\dots (2)$$

を得る。ここで、 b は比例定数である。

基準状態におけるシャッター開度を S_0 、蒸発槽内の亜鉛蒸気圧を P_0 、単位時間当たりの亜鉛の蒸気流量を G_0 とすると、(1)、(2)式は

$$G_0 = a \cdot S_0 \cdot P_0 \dots\dots\dots (3)$$

$$G_0 = b \cdot (P_s - P_0) \dots\dots\dots (4)$$

となる。(1)~(4)式から a, b, P を消去して

$$\frac{G}{G_0} = \frac{S/S_0}{P_0/P_s + (1 - P_0/P_s)(S/S_0)} \dots\dots\dots (5)$$

を得る。

(5)式はシャッター開度が小さい時に亜鉛蒸気流量の変化の割合が大きいことを示し、 P_0/P_s を 0.4 にとれば Fig. 7 の曲線とよく一致する。

4.3 亜鉛蒸発用ヒーター電力と付着量

亜鉛の蒸発速度は蒸発槽内の亜鉛浴を加熱している亜鉛蒸発用のヒーター電力によつて決定される。Fig. 8

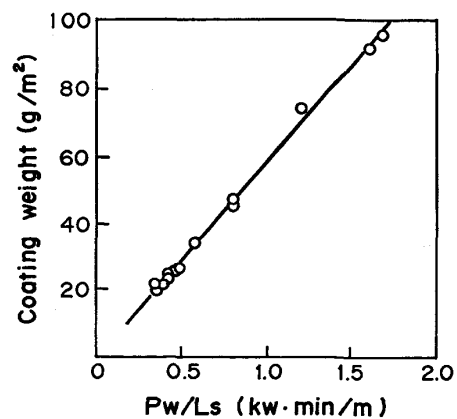


Fig. 8. Relation between ratio of heater power P_w to line speed L_s and coating weight.

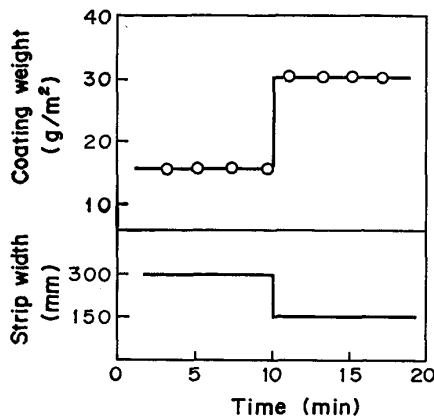


Fig. 9. Effect of strip width on coating weight.

にシャッター開度および板幅を一定とした条件で、ヒーターへの投入電力、通板速度と付着量の関係を調査した結果を示す。付着量は投入ヒーター電力に比例し、通板速度に逆比例する。

4.4 板幅と付着量

Fig. 9 に通板速度、亜鉛蒸発用ヒーターへの投入電力およびシャッター開度を一定とした条件で、板幅のみを変化させた場合の付着量の変化の様子を示す。板幅が1/2になると付着量は2倍になる。これはダクト、巻付けロール、巻付けロールのカバーを約 500°C に加熱して、これらに亜鉛蒸気が付着しないようにしたこと、およびダクト、巻付けロールのカバーによつて亜鉛蒸気の蒸着室への漏えいをできるだけ小さくしたことによる。

4.5 付着量制御

付着量は前述のように、シャッター開度、亜鉛蒸発用ヒーターへの投入電力、通板速度および板幅によつて変化する。しかし、シャッター開度の変化のみでは時間的に安定した付着量を得ることができず、また、ヒーターへの投入電力の制御のみでは、蒸発槽が熱容量を持つているために、瞬時に付着量を変化させることはできない。通板速度の変化による付着量の変更は生産性の低下をまねくこととなる。このため、付着量の変更はシャッター開度とヒーターへの投入電力の制御によつて行つた。次にその基本的考え方を述べる。

前述のように、亜鉛浴の温度 T と蒸発速度の関係が近似的に直線で表されること、および付着量 W は通板速度 L_S と板幅 B に逆比例することから、付着量 W は

$$W = \frac{e}{B \cdot L_S} (cT + d) \dots\dots\dots (6)$$

で与えられる。ここで、 c, d, e は定数である。

ヒーターへの投入電力の増大は亜鉛浴の温度を上昇させ、一方、亜鉛蒸発量の増加は亜鉛浴の温度を低下させ

る。そこで、単位時間当たりの亜鉛浴の温度変化 dT/dt はヒーターへの投入電力 P_W と亜鉛蒸発量 $B \cdot L_S \cdot W$ に比例すると考えられ、次の関係式を得る。

$$\frac{dT}{dt} = k_1 \cdot P_W - k_2 \cdot B \cdot L_S \cdot W \dots\dots\dots (7)$$

(1), (2) 式の一般解を求め、初期条件 $t=0$ で $W=W_0$ を考慮すると、付着量 W の時間的变化および十分時間の経過した後の定常状態の付着量 W_∞ は

$$W = \frac{K \cdot P_W}{B \cdot L_S} + \left(W_0 - \frac{K \cdot P_W}{B \cdot L_S} \right) \exp(-\alpha t) \\ = W_\infty + (W_0 - W_\infty) \exp(-\alpha t) \dots\dots\dots (8)$$

$$W_\infty = \frac{K \cdot P_W}{B \cdot L_S} \dots\dots\dots (9)$$

となる。ここで、 $K = k_1/k_2$, $\alpha = k_2 \cdot c \cdot e$ である。

(9) 式の定常状態の付着量 W_∞ は Fig. 8 の結果とよい一致を示す。

付着量を瞬時に変化させ、その後時間的に安定した付着量を得るためには、(8) 式中の指数関数の寄与を零とする必要がある。そのためには、例えば付着量を W_0 から W_1 に変化させる場合、ヒーターへの投入電力 P_W を $B \cdot L_S \cdot W_0 / K$ から $B \cdot L_S \cdot W_1 / K$ に変化させると同時にシャッター開度を Fig. 7 の結果をもとに W_0 から W_1 に対応する量だけ変化させればよいことになる。

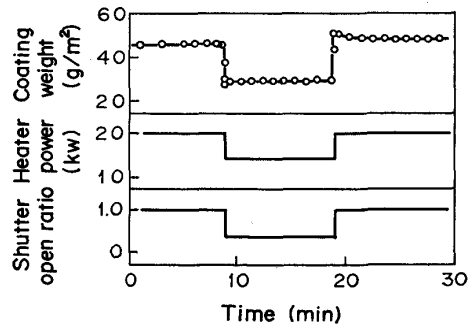


Fig. 10. Example of changes in coating weight due to shutter and heater power.

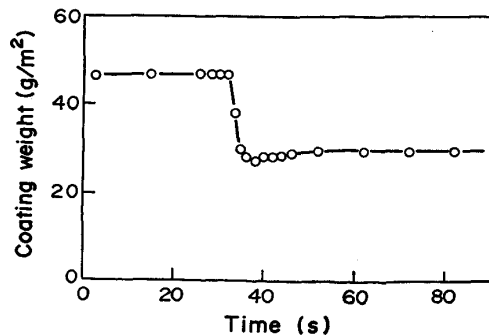


Fig. 11. Partial magnification of Fig. 10.

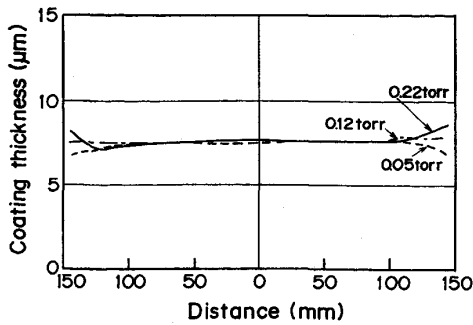


Fig. 12. Coating distribution change across the strip width according to pressure change in coating chamber.

以上のような考え方によつて、通板速度と板幅を一定とした条件で、ヒーターへの投入電力とシャッター開度を同時に変化させて、付着量変更を行つた一例を Fig. 10, Fig. 11 に示す。付着量は 10 s 以内で変化し、時間的に安定した付着量を示している。これより、工業的に付着量の変更が可能といえる。

4.6 付着量分布

Fig. 12 に蒸着室内の雰囲気圧力を変化させて蒸着した亜鉛めつき鋼帯の板幅方向の付着量分布を調査した結果を示す。付着量分布は雰囲気圧力によつて変化する。これは亜鉛蒸気の漏えいを防止する巻付けロールのまわりのカバーと巻付けロール間のすき間、およびそのカバーの鋼帯出入口のすき間を通して、雰囲気ガスが亜鉛蒸気の流れ分布を変えたものと考えられる。

4.7 片面めつき性

肉眼観察で非めつき面の板端部約 0.5 mm に亜鉛の付着が認められたが、それより内側には亜鉛の付着は認

められなかつた。溶解法で測定した板幅中心部の亜鉛付着量は 10 mg/m² 以下であつた。以上の結果から、良好な片面めつき鋼帯の製造が可能といえる。

4.8 連続操業性

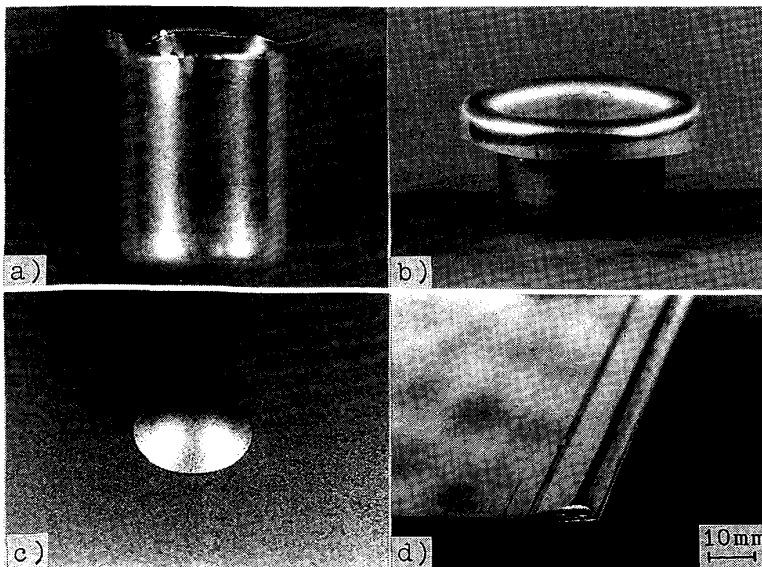
蒸着時には鋼板上にめつきされる亜鉛以外に無効な亜鉛が発生する。無効亜鉛には蒸着室内に漏えいしたものと蒸着めつきされた鋼帯から再蒸発したものがある。本パイロットプラントにおいては、全無効亜鉛量は供給亜鉛量に対して 2% 以下であつた。しかし、連続操業においては、これが真空シール装置に付着してロールの回転を阻止したり、真空ポンプに吸入されてポンプを汚損するおそれがある。このため、本パイロットプラントで連続 4 日間の真空蒸着亜鉛めつきを行い、連続操業性を調査した。その結果、大きな問題はまつたくなく、連続操業の可能なことを確認した。

4.9 品質

真空蒸着亜鉛めつき鋼帯に各種の加工を施し、めつき層の密着性を調査した。その結果、ガードナーインパクトテスト、張り出し加工、深絞り加工、逆再絞り加工、ロックフォームテストにおいて、めつき層のはく離はまつたく認められなかつた。Photo. 2 にその加工例を示す。

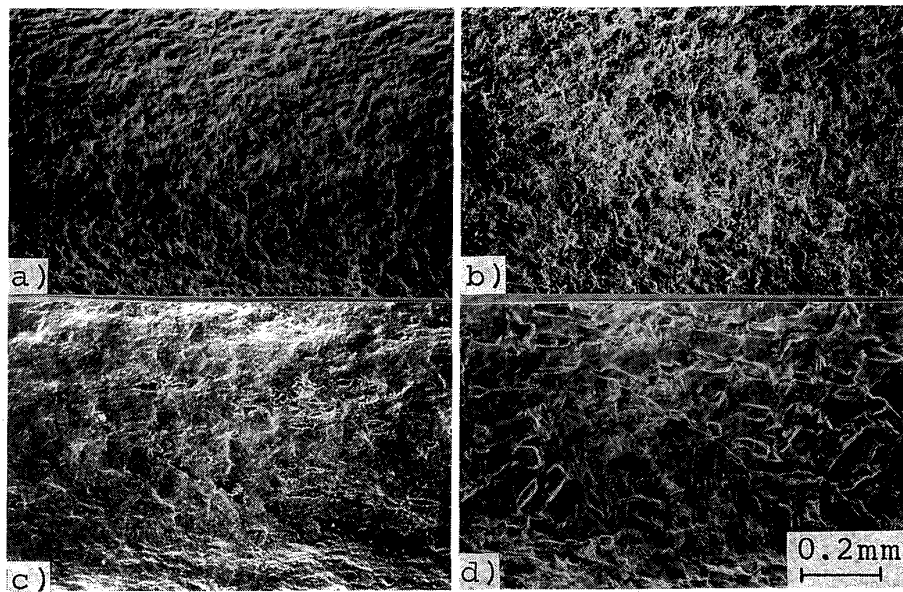
めつき表面外観は基板温度が 200°C では灰白色であつたが、基板温度の上昇につれて銀白色となり、基板温度 270°C では金属光沢を有した。これは基板温度の上昇につれて、めつき表面組織が変化したためである¹²⁾。

Photo. 3 には板厚 0.8 mm の真空蒸着亜鉛めつき鋼帯の 180° 密着曲げ部のクラックの発生の様子を他の亜鉛めつき鋼帯と比較して示す。真空蒸着亜鉛めつき鋼帯



a) Drwing b) Reverse drawing
c) Gardner ball impact d) Rock form

Photo. 2. Examples of cold formed sample.



a) Vapor deposited, coating weight 20 g/m²
 b) Vapor deposited, coating weight 60 g/m²
 c) Electroplated, coating weight 20 g/m²
 d) Hot dipped, coating weight 60 g/m²

Photo. 3. Appearances of coating surface after 180° bend test.

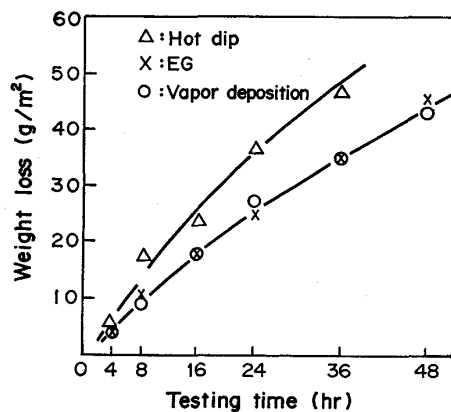


Fig. 13. Comparison of corrosion resistance of zinc vapor deposited steel sheet with those of conventionally zinc coated one by salt splay test.

のクラック発生は溶融亜鉛めつき鋼板に比較して少ない。

Fig. 13 に付着量 20~90 g/m², クロメート処理無しの試料を用い JIS Z 2371 の塩水噴霧試験によつて、真空蒸着亜鉛めつき鋼板の腐食減量を他のめつき鋼板と比較した結果を示す。腐食減量の測定は NaOH 100 g/l の溶液に試験片を 15 min 浸せきして腐食生成物を除去し、浸せき前後の損失重量を求めることによつて行つた。本図から真空蒸着亜鉛めつき鋼板の腐食速度は電気亜鉛めつき鋼板と同等である。

さらに、真空蒸着亜鉛めつき鋼板に各種の塗装を行い

塗装性の調査を行つた。その結果は電気亜鉛めつき鋼板と同等であつた。

5. 結 言

連続真空蒸着亜鉛めつきパイロットプラントを設置し、本プラントを用いたテストによつて、連続真空蒸着亜鉛めつき鋼板の製造技術を開発した。本めつき法では、電気亜鉛めつき鋼板と同等のめつき品質を有する製品が得られ、高い蒸発速度を利用して薄めつきから厚めつきまでの高速めつきが可能であり、また、付着量の変更も瞬時にできる。さらに、本めつき法では、等厚めつき、片面めつき、差厚めつきが可能である。

以上の結果から、当社では溶融亜鉛めつきラインの後部に連続真空蒸着亜鉛めつきラインを建設して、営業ベースの開発を進める予定である。

文 献

- 1) J. F. BUTLER: J. Vac. Sci. Technol., 7 (1970), S52
- 2) I. L. ROIKH, L. F. BUDYUK, A. A. MODZELEVSKII, D. M. RAFALOVICH and L. M. SNITKOVSKAYA: Prot. Met., 10 (1974), p. 198
- 3) M. NEIRYNCK, W. SAMAËY and L. Van. POUCKE: J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974), p. 647
- 4) L. E. HELWIG and M. V. MURRAY: Metal Finishing, 73 (1975) 11, p. 37
- 5) L. E. HELWIG and M. V. MURRAY: Metal Finishing, 73 (1975) 12, p. 31

- 6) Ю. М. Попторный and X. П. Серпулис: Vestn Mashinostroyeniya (1981) 7, p. 57
- 7) G. MAH: Plating and Surface Finishing, 70 (1983) 8, p. 66
- 8) S. SCHILLER, H. FÖRSTER, G. HOETZSCH and G. JAESCH: Paper at the IX. International Vacuum Congress, V. International Conference on Solid Surfaces, Madrid, Spain (1983)
- 9) S. SCHILLER, H. FÖRSTER, G. HOETZSCH and J. RESCHKE: Thin Solid Films, 72 (1980), p. 351
- 10) 橋高敏晴, 森田有彦, 築地憲夫, 内田幸夫, 石田英明: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1191
- 11) 古川平三郎, 和気完治, 下里省夫, 柳謙一, 和田哲義, 加藤光雄, 前田正恭, 森田用彦: 三菱重工技報, 21 (1984), p. 873
- 12) 築地憲夫, 愛甲琢哉, 橋高敏晴, 森田有彦, 梅田省三, 伊藤武彦, 下里省夫, 和田哲義, 古川平三郎: 日新製鋼技報 (1984) 51, p. 93
- 13) 沢木司: 真空蒸着 (1966), p. 2 [日刊工業新聞社]
- 14) 森川敬信, 鮎川恭三, 辻裕: 流れ学 (1982), p. 171 [朝倉書店]