

解 説 (5)

連続ドライコーティングによるステンレスコイルの 表面改質技術

高 橋 常 利

新日本製鐵(株)中央研究本部光技術研究部 〒743 山口県光市島田 3434

(1991年3月15日 受理)

Surface Modification of Stainless Steel in Coil by In-Line Dry-Coating Process

Tsunetoshi TAKAHASHI

Nippon Steel Corporation Central R & D Bureau Hikari Technical Research Div.
3434 Shimata, Hikari city Yamaguchi Pref.

(Received March 15, 1991)

イオンプレーティング、スパッタリングおよびプラズマ CVD の3種類のドライコーティングプロセスを有する連続コーティング設備の開発により、ステンレス鋼冷間圧延薄板の表面に金属およびセラミックスをコーティングした新しいステンレス鋼を開発した。これまでに、イオンプレーティングによる TiN, TiC, スパッタリングによる Cr, Al₂O₃, プラズマ CVD による SiO₂ の5膜種のコーティング材について、実地適用を含めて加工性、耐食性、耐磨耗性などを評価した結果、各々の膜種の色調に加えて良好な上記特性を有することが確認された。

1. 緒 言

材料のもつ機能の高度化あるいは新しい機能付与による新機能化のために、材料表面に種々の方法により薄膜を形成する技術が半導体分野や電子部品関係では早くから実施されている。これらの方法のうちイオンプレーティング、スパッタリングおよびプラズマ CVD などドライコーティングプロセスはその適用範囲が拡がり半導体はもちろん建築用ガラスや印刷用紙などの分野では連続化された処理設備による工業的規模の実用化が進んでいる。

しかしながら、鉄鋼材料の表面機能を向上させる目的でドライコーティング技術が適用されている例は工具以外では比較的少ないのが現状である。ここでは各種のドライコーティング技術の中から(1)過大な真空度を必要としない、(2)成膜速度が大きい、(3)蒸着物質として金属およびセラミックスを幅広く選択できる、という三つの技術的視点から選択したイオンプレーティング、スパッタリング、およびプラズマ CVD の三プロセスを連続化してコイル状ステンレス鋼板の連続処理による表面

機能特性の改善や新機能を付与する技術およびそれにより製造されたドライコーティングステンレス鋼の特性についてまとめた。

2. 連続ドライコーティング設備

イオンプレーティング (IP)、スパッタリング (SP) およびプラズマ CVD (P-CVD) の三プロセスを配置した連続ドライコーティング設備の概要を図 1¹⁾ に示す。本設備は上記コーティングプロセスに加え、操作真空度の異なる SP と P-CVD とを連続化するために、両プロセスの真空度を独立に制御できるよう開発した差圧シール装置、コーティング前にステンレス鋼板基板表面を清浄にするためのイオンボンバードメント装置およびコイル状基板適用のためのコイル巻き戻しとコイル巻取り装置から構成されている。各コーティングプロセスチャンバーはコイル状ステンレス鋼板基板に連続コーティングを可能とするためにタンデム配置されていると共に、独立して操作真空度の制御ができるようにチャンバーごとに真空排気装置を設置した。

設備の概略仕様と採用したプロセスの仕様を表 1 およ

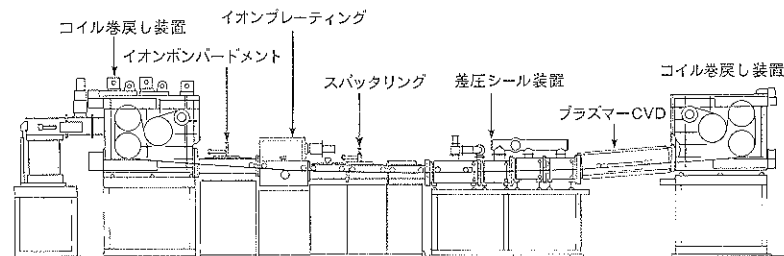


図 1 連続ドライコーティング設備

表 1 連続ドライコーティング設備仕様

項 目	仕 様
基 板	
材 料	SUS304, 430 シリーズ トリップコイル
コイル幅	最大 370 mm
板 厚	0.1~0.5 mm
コイル重量	250 kg
コイル長	最大 300 m
コーティングシステム	イオンプレーティング スパッタリング プラズマ CVD
インライン前処理	イオンボンバードメント
操作真空度	
イオンボンバードメント	$3 \sim 8 \times 10^{-2}$ Torr
イオンプレーティング	$3 \sim 8 \times 10^{-4}$ Torr
スパッタリング	$5 \sim 8 \times 10^{-3}$ Torr
プラズマ-CVD	$1 \sim 5 \times 10^{-1}$ Torr
基板搬送系	
搬送速度	0.01~0.4 m/min
基板張力	1.0~2.0 kgf/mm ²
方 式	DC サーボモーター駆動

表 2 適用蒸着プロセスの仕様

コーティングプロセス	仕 様
イオンボンバードメント	
方 式	高周波放電型イオンボンバードメント
プラズマ発生装置	高周波電源装置 出力 1kW×1, 13.56 MHz
基板加熱系	赤外線ヒーター
イオンプレーティング	
方 式	DC バイアス式ホローカソード放電 (HCD) 型イオンプレーティング
HCD 蒸発源系	ハース 50 mm 径×300 mm 高 ロッドフィード方式 HCD 電源 20 kW×2 DC 250 V, 30 A シースヒーター
イオン加速系	
基板加熱系	
スパッタリング	
方 式	高周波放電型マグネトロンス パッタリング
電 源	高周波電源装置 10 kW×1, 13.56 MHz
ターゲット	5in×16in マグネトロカソード
基板加熱系	シースヒーター
プラズマ-CVD	
方 式	高周波放電型
電 源	高周波電源装置 1 kW×1, 13.56 MHz
カソード	16 in×16 in
基板加熱系	石英ランプヒーター

び表 2²⁾ に示す。IP では高速成膜が可能な DC バイアス式、ホローカソード放電 (HCD) ガンおよび溶融ハースを IP チャンバーの対角線方向に 2 対配置した。SP では金属系導電材料はもちろん絶縁材料も蒸着できるように高周波放電マグネロン型とし、5×16 インチの大型ターゲット 1 個でコイル幅 370 mm をカバーできるようにした。P-CVD は 16×16 インチの大型カソード電極方式とし、カソードは基板と電極およびこれらを囲むシールドカバーで構成した。その他基板の表面清浄化には基板予熱ヒーターと高周波グロー放電によるイオンボンバードメントを採用し、表面清浄処理からコーティング処理までの間で大気による表面汚染を防止するためにインライン配置した。差圧シール装置は 10^{-3} Torr 台で操作される SP と 10^{-1} Torr 台で操作される P-CVD を連

続化するためのものであり、4 個のチャンバーから構成されている。このうち SP に隣接するチャンバーは高真空排気ポンプで排気し SP チャンバーの操作真空度より高真空にし、P-CVD に隣接するチャンバーの真空度は Ar ガス流入量の制御により常時 P-CVD チャンバーとの圧力差を一定に保持できる機構とした。差圧シール装置各チャンバーの真空度制御により IP あるいは P-CVD チャンバーで発生したダストや使用ガスの他のチャンバーへの流出によるコーティング膜やチャンバー内

の汚染防止を可能とした。

3. ステンレス鋼基板の特長

ステンレス鋼の体系を図 2³⁾ に示す。ステンレス鋼は

金属組織からマルテンサイト系、フェライト系およびオーステナイト系に大別される。合金組成からみれば、前二者が高 Cr 系、後者が高 Cr-Ni 系となる。合金組成により、たとえば高耐食性、高耐熱性、高強度など種々の

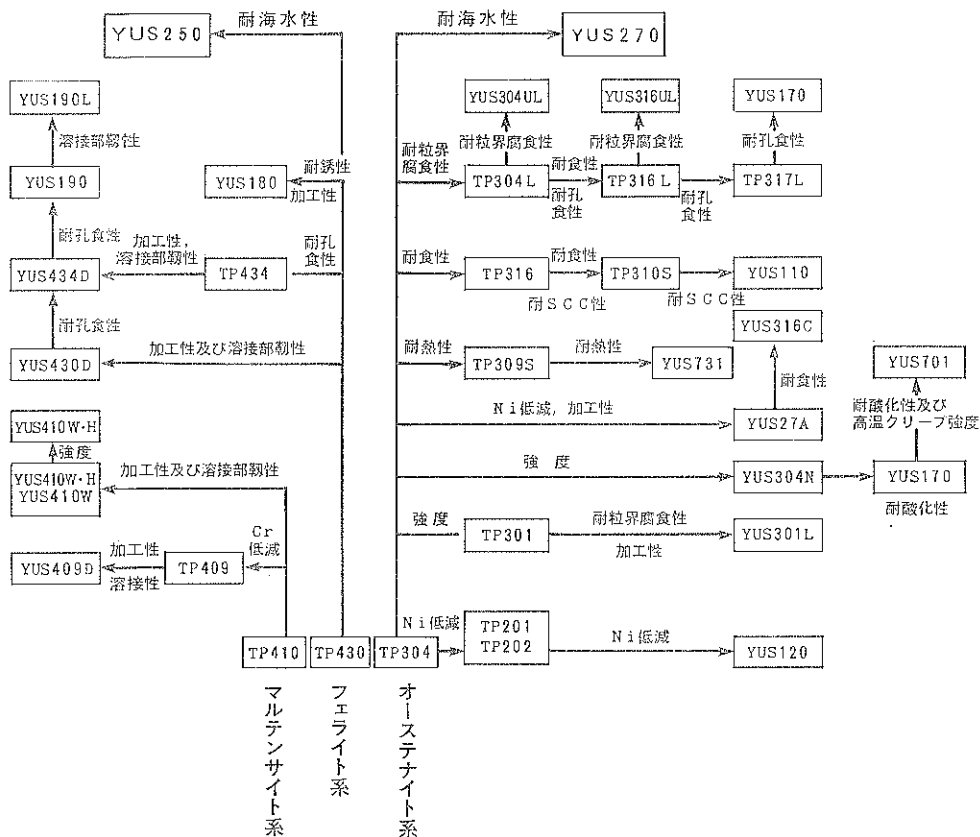


図 2 ステンレス鋼の体系

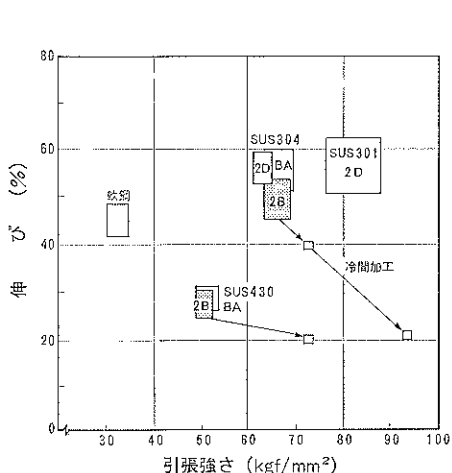


図 3 ステンレス鋼の機械的性質

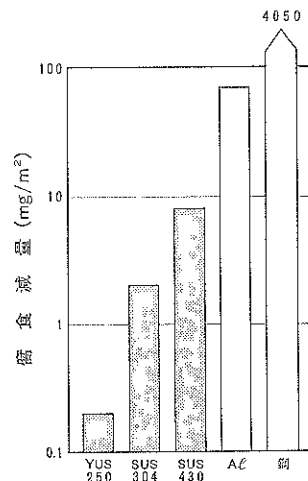


図 4 ステンレス鋼の耐食性

表 3 基板ステンレス鋼の化学成分

No.	鋼 種	仕上げ	前処理	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	N
A	SUS 304	BA	—	0.069	0.43	0.85	0.026	0.005	8.72	18.17	0.12	0.20	—	0.0342
B	SUS 430	BA	—	0.051	0.45	0.17	0.022	0.003	0.10	16.07	0.01	0.02	—	0.0097
C	19 Cr	BA	—	0.016	0.42	0.07	0.025	0.005	0.28	19.30	0.01	0.43	0.370	0.0186
D	SUS 430	BA	硝酸電解	0.046	0.33	0.10	0.023	0.002	0.10	16.27	0.01	0.02	—	0.0141

特性を付与することができるため用途に応じた選択範囲はきわめて広い。したがってその鋼種も多様で JIS 規格のみならず開発鋼種も多種類ある。

ステンレス代表鋼種の機械的性質および耐食性の例を図 3 と図 4³⁾ に示す。ステンレス鋼の強度レベルは熱処理や冷間加工で変えることができるし、耐食性の点でも他材料に比べ価格の割には良い特性を有しているといえる。

ドライコーティングによるステンレス鋼の表面改質においてはコーティング皮膜による機能材料とはいえ、用途、目的に適した基板材料の選択が重要であるため基板特性の選択幅も大きいことが望ましい。この視点から鋼種の豊富なステンレス鋼を用途に応じてドライコーティング基板に適用することはコーティング材料の適用範囲拡大のうえできわめて有利であると考えられる。

4. 連続ドライコーティングステンレス鋼の特性

1. コーティング条件

① 基 板

ステンレス鋼冷間圧延薄板用鋼種のうち汎用性が高くかつ生産量の 80% 以上を占める SUS 304, SUS 430 および近年屋根材など屋外での適用が急速に進んでいる

19 Cr 系を基板に選択した。基板ステンレス鋼の化学成分を表 3 に示す¹⁾。

② 基板前処理

基板の前処理条件を表 4 に示す。ステンレス鋼の前処理方法は酸溶液中への浸漬あるいは電解などの湿式法が主体である。ここでは P-CVD による SiO₂ コーティング用基板にはオフラインにて硝酸電解による前処理を適用⁴⁾したが、他の膜種のコーティングにはインラインイオンボンバードメント法を適用した。

③ コーティング条件

適正コーティング条件を決定するために、まずバッチ設備により基本条件を明らかにした。それに基づいて本

表 4 ステンレス基板の前処理条件

No.	前 処 理 法	前 処 理 条 件
1	イオンボンバードメント	RF 出力: 600 W 操作圧力: 8×10^{-4} Torr 温 度: 200°C
2	硝 酸 電 解	酸 濃 度: 15% 温 度: 40°C 電解電流: 0.1 A/dm 時 間: 60 s

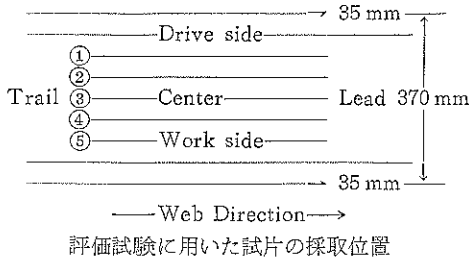
表 5 対象膜種のコーティング条件

No.	膜種	プロセス	鋼 種	前 処 理	条 件
1	Al ₂ O ₃	スパッタリング	SUS 304	イオンボンバードメント	RF 出力: 5 kW 操作圧力: 2×10^{-4} Torr 基板温度: 200°C 通板速度: 0.1 m/min
2	Cr	スパッタリング	19 Cr	イオンボンバードメント	RF 出力: 5 kW 操作圧力: 2×10^{-4} Torr 基板温度: 200°C 通板速度: 0.1 m/min
3	SiO ₂	プラズマ CVD	SUS 430	硝 酸 電 解	RF 出力: 35 W 操作圧力: 2×10^{-1} Torr 基板温度: 250°C 通板速度: 0.08 m/min
4	TiC	イオンプレーティング	SUS 430	イオンボンバードメント	HCD 電流: 250 A × 2 操作圧力: 1×10^{-4} Torr 基板温度: 260°C 通板速度: 0.4 m/min
5	TiN	イオンプレーティング	SUS 304	イオンボンバードメント	HCD 電流: 280 A × 2 操作圧力: 1×10^{-4} Torr 基板温度: 260°C 通板速度: 0.4 m/min

HCD: ホローカソードデスチャージ

表 6 コーティング膜厚のコイル幅方向分布

膜 種	Work Side 膜厚 (μm) Drive Side				
	①	②	③	④	⑤
Al ₂ O ₃	0.19	0.26	0.21	0.21	0.18
Cr	0.25	0.22	0.21	0.21	0.18
SiO _x	0.21	0.21	0.21	0.22	0.23
TiC	0.28	0.26	0.30	0.34	0.29
TiN	0.27	0.24	0.18	0.22	0.20



設備におけるコイルコーティングによりコーティング膜のコイル幅方向、長手方向の膜厚、色調および曲げ加工後表面の走査型電子顕微鏡による密着性の均一性から適正条件を決定した。ここで対象とする5膜種のコーティング条件を表5に示す。また0.2 μmを目標とした場合のコイル幅方向膜厚分布の例を表6に、幅、長手方向膜厚分布の例を表7に示す¹⁾。本プロセスによるコイルコーティング材の膜厚均一性はコイル幅方向、長手方向共に優れていることがわかる。

④ コーティング膜の組成

5膜種について反射X線回折した結果、Cr、TiC、TiN膜からはそれぞれCr、TiC、TiNの回折ピークのみが得られ、これ以外の回折ピークは認められなかった。また、Al₂O₃、SiO_x膜では回折ピークは得られず、この2膜種は非晶質であると推定される。

表 7 SiO_x 膜の膜厚分布

No.	幅方向位置	膜 厚 (μm)			均 一 性 (%)
		Top	Center	Tail	
1	①	0.151	0.154	0.154	平均: 0.154 最大差厚/平均 = 5.9%
	②	0.146	0.151	0.149	
	③	0.151	0.154	0.152	
	④	0.153	0.157	0.154	
	⑤	0.162	0.165	0.163	
2	①	0.513	0.518	—	平均: 0.519 最大差厚/平均 = 2.5%
	②	0.527	0.537	—	
	③	0.524	0.527	—	
	④	0.511	0.523	—	
	⑤	0.513	0.495	—	

表 8 コーティング膜極表面部の組成比 (XPS, エッチング速度: 20 Å/min)

膜 種	原子比率	エッチング時間 (min)			
		0	1	3	10
Al ₂ O ₃	O/Al	1.60	1.54	1.53	1.55
Cr	O/Cr	11.02	6.66	12.76	1.50
SiO _x	O/Si	1.74	1.66	1.39	1.27
TiC	C/Ti	17.54	3.82	3.58	3.20
TiN	N/Ti	1.25	1.05	1.05	1.07

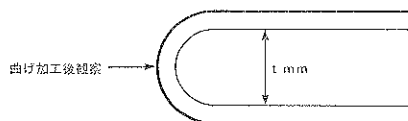
コーティング膜の組成比を明らかにするために行った5膜種の表層部のXPS分析結果を表8に示す¹⁾。Al₂O₃は化学量論比にはほぼ見合うO/Al=1.5~1.6が、SiO_xはO/Si=1.3~1.7の組成が得られた。またCrは金属Crとしてコーティングしたにもかかわらず極表面部では酸素を含有したコーティング膜となっていた。TiCは装飾性を高めるために濃い黒色とすべくC量を高めてい

表 9 曲げ加工後突頂部の膜剝離状況 (SEM 観察)

膜 種	TiN 基板: SUS304BA 膜厚: 0.2 μm	TiC 基板: SUS430BA 膜厚: 0.2 μm	Al ₂ O ₃ 基板: SUS304BA 膜厚: 0.2 μm	Cr 基板: YUS160BA 膜厚: 0.2 μm	SiO _x 基板: SUS430BA 膜厚: 0.2 μm
曲げ 直径 t (mm)					
3	× / △	× / △	× / △	× / △	× / △
6	× / △	× / △	× / ○	× / ○	× / △
9	△ / ○	× / △	× / ○	× / ○	△ / △
12	○ / ○	△ / △	△ / ○	△ / ○	△ / ○
18	○ / ○	△ / ○	△ / ○	△ / ○	△ / ○
30	○ / ○	○ / ○	○ / ○	○ / ○	○ / ○

膜の割れ 膜の剥離

×: あり, △: 軽微, ○: なし



るためにC比率の高い膜となっている。

2. コーティング材料の特性

① コーティング膜の加工性

幅 10 mm の短冊状試験片を切り出し、曲げ直径を 3 ~ 30 mm に変化させて 180 度曲げ後、その突頂部コーティング膜の割れおよび剝離状況を SEM 観察した。その結果を表 9 に示す¹⁾。直径が 9 mm より小さくなるとコーティング膜にマイクロ割れが生じ、直径 6 mm 程度より軽微な剝離が発生する。

② 耐食性

大気暴露場所として海岸より 5 m、地上 1 m 高さの位置を選び試験片の角度を地面に対して垂直および 45 度の 2 水準として実施した 1 年間の暴露試験結果を図 5²⁾ に示す。

コーティングによる耐食性改善効果は $\text{SiO}_x/\text{SUS 430 BA}$ で最も大きく続いて $\text{Cr}/19\text{CrBA}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS 304 BA}$ であり、 $\text{TiN}/\text{SUS 304 BA}$ 、 $\text{TiC}/\text{SUS 430 BA}$ では明瞭な効果はみられなかった。 $\text{SiO}_x/\text{SUS 430 BA}$ 材は耐

食性の良好な SUS 304 をはるかに凌駕しており、 SiO_x の大きな改善効果が示されている。試験片の位置別による錆発生、腐食形態を見ると凸部裏側部④が最も激しく TiN 、 TiC コーティング材では約 10 mmφ のスポット状腐食が拡がり、コーティング膜の破壊と母材ステンレス鋼からの発錆が見られた。それに対して SiO_x 、 Cr コーティング材は凸部裏側部④においても良好な耐食性を示した。

つぎに実験室耐錆性評価法である改良型塩水噴霧試験 (0.5% $\text{NaCl} + 0.2\% \text{H}_2\text{O}_2$, 35°C, 24 h) により SiO_x コーティング材の 5% 引張加工後の耐錆性を評価した結果を図 6 に示す³⁾。

5% 引張加工されたにもかかわらず耐食性は未加工材と同等であり、 SiO_x コーティングによる耐食性改善効果が維持されていることが示された。これは図 7⁴⁾ に示すように、コーティング材では、未コーティング SUS 430BA (硝酸電解酸洗) 材表面と比較すると (Cr, Si) O_x が約 2 倍の厚さとなっているために加工後においても耐

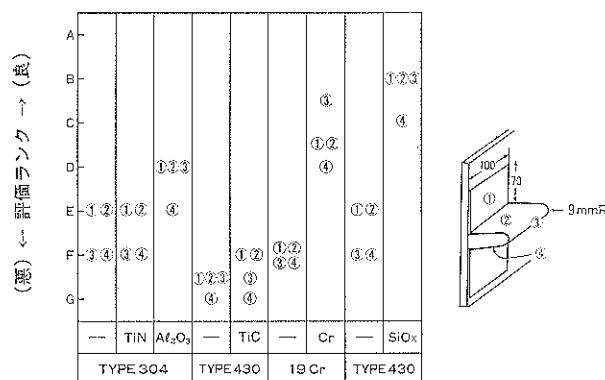


図 5 母材およびコーティング材の海岸暴露試験結果 (1 年間)

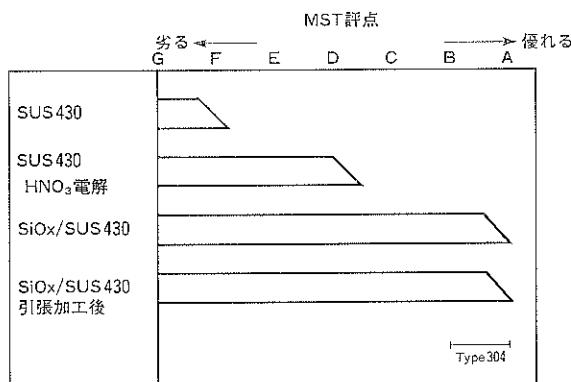


図 6 改良型塩水噴霧試験による SiO_x コーティング材引張加工後の耐食性

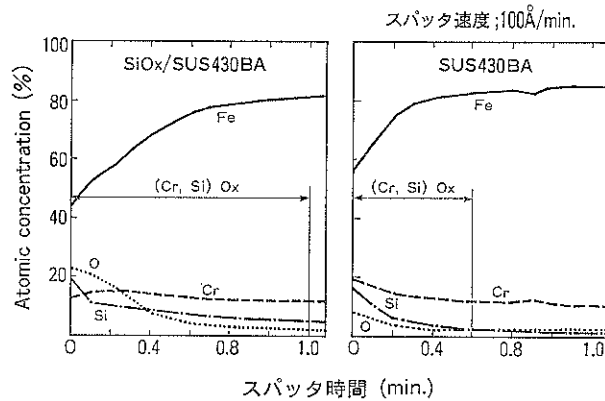
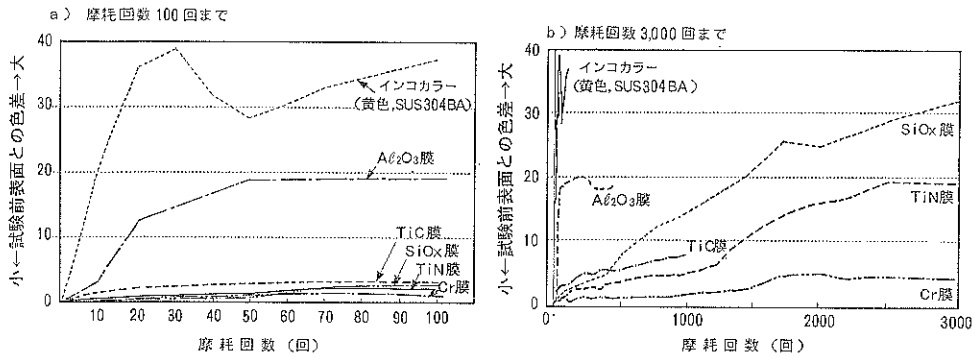
図 7 SiO_x コーティング材 5 %引張加工後の被膜組成 (AES 分析)

図 8 コーティング材の耐摩耗性

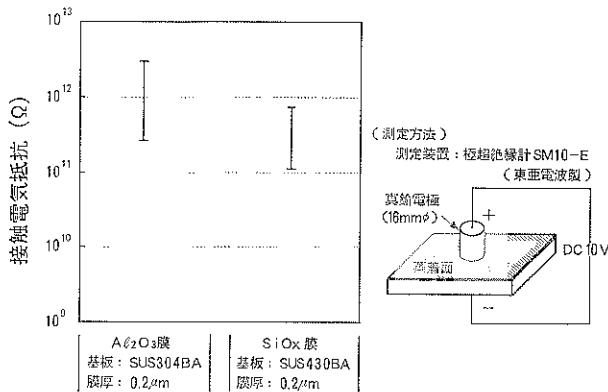


図 9 コーティング材の接触電気抵抗

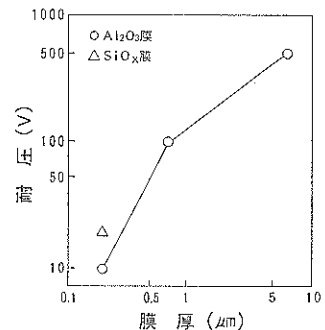


図 10 コーティング膜厚と電気絶縁耐圧

食性が維持されたものと推定される。

③ 耐 磨 耗 性

フェルトとコーティング面との間にアルミナペースト砥粒を塗布し、200 gf/cm² の荷重下における繰返し摩擦による耐摩耗性を、色差の変化により評価した結果を図 8 に示す¹⁾。耐摩耗性は Cr 膜がもっとも優れ、ついで

TiN, SiO_x, TiC, Al₂O₃ の順であった。5 膜種共比較材とした酸性酸化法による黄色膜より優れた耐摩耗性を有していることがわかる。

④ 電気絶縁性

極超絶縁計による SiO_x と Al₂O₃ コーティング材の接触電気抵抗を図 9 に、Al₂O₃ コーティング材の膜厚と

絶縁耐圧との関係を図 10 に示す¹⁾。両コーティング材とも優れた電気絶縁性を示す。また直流絶縁耐圧 100 V を得るためには Al_2O_3 膜厚は $1\mu\text{m}$ 以上が必要といえる。

5. 結 言

ドライコーティング技術をコイル状ステンレス鋼冷間圧延材へ適用すべく連続ドライコーティング設備を開発し、それによる 5 膜種のコイルコーティング材を開発した。以上をまとめるとつぎのようになる。

(1) 連続ドライコーティングプロセス

差圧シール機構の開発により操作真空度の異なる IP, SP, P-CVD を連続化する技術を確立した。本設備を用いて板厚 $0.1\sim 0.5\text{mm}$ 、長さ 300m までのコイル状ステンレス鋼板を連続的にコーティング処理し、幅方向、長さ方向の膜厚および膜質が実用的に均一であることを明らかにした。

(2) コイルコーティング材の特性

①加工性：曲げ加工後の突頂部表面性状は曲げ直径に依存し、SEM 観察による評価では直径 9mm より大きい曲げ加工ではコーティング膜に大きな変化は見られない。

②耐食性：海岸直近における 1 年間の大気暴露試験の結果、5 膜種の中では SiO_2 コーティング材が最も良好な耐食性を示した。また SiO_2 コーティング材は 5% 引張加工しても耐食性の劣化は見られない。

③耐磨耗性：酸性酸化法による着色膜との比較ではいずれの膜種も良好な耐磨耗性を示した。特に Cr, TiN 膜が良好である。

④電気絶縁性： SiO_2 と Al_2O_3 膜は電気絶縁性に優れ、たとえば Al_2O_3 膜ではその膜厚を $1.0\mu\text{m}$ までに増加させることにより直流耐電圧が 100 V まで高められる。

以上述べてきたようにこれまでに開発した 5 種類のコーティング材はほぼ所期の特性を示した。今後膜種の拡大と共に、ドライコーティングステンレス鋼の実地適用試験により技術課題を明らかにしてゆくことでさらに新たな分野が拓けるものと期待される。

文 献

- 1) 伊藤 功, 小森唯志, 及川雄介, 小野山征生, 橋本 操, 伊藤 徹, 才田誠四郎, 村田朋美: 製鉄研究 (1989) No. 333, p. 16.
- 2) 長島祥司, 才田誠四郎, 細井義郎, 岡本 学, 羽子田良和, 伊藤 功: 製鉄研究 (1990) No. 336, p. 12.
- 3) 小野山征生: 材料学会「腐食防食部門委員会」講演資料, 1988, 11. 14.
- 4) 伊藤 徹, 伊藤 渉, 橋本 操, 村田朋美, 伊藤 功, 小野山征生: 腐食防食協会春季講演大会要旨集 B-202 (1988) p. 175.
- 5) 伊藤 功, 小森唯志, 及川雄介, 小野山征生, 橋本 操, 上嶋正義: 製鉄研究 (1990) No. 336, p. 7.