

(392)

Al, Mg 含有溶融亜鉛めっき鋼板の黒変皮膜の生成機構

(溶融亜鉛めっき鋼板の高湿度環境下での表面変色-IV)

日新製鋼(株) 阪神研究所 ○内田幸夫 三吉泰史 広瀬祐輔  
市川研究所 内田和子 出口武典

1. 緒言

前報で、Al, Mgを含有した溶融亜鉛めっき鋼板の黒変現象を取り上げ、黒変がめっき表面の酸化物被膜の成長に依存していること、ならびにめっき層中のAl, Mgおよびクロメート被膜は黒変を促進することを明らかにした<sup>1)</sup>。そこで今回、このめっき鋼板の表面被膜の経時変化をめっき層のマイクロ組織と関連づけて調査し、黒変皮膜の構造をさらに詳細に検討した。

2. 実験方法

前報同様、めっき層組成 4.0%Al-0.1%Mg-微量M.H.-Zn からなるめっき鋼板を供試材として、エッチング剤を種々変化させたクロメート処理を行なった。黒変促進試験は、50℃, 60%R.H. の恒温恒湿槽を用いて行ない、めっき表面の明度変化を分光光度計で測定して黒変の程度の指標とした。また、めっき表面の酸化物被膜の構造は、ESCA, SAMなどの表面分析により解析した。

3. 実験結果

1) 共晶晶出した粒状の $\alpha$ -Al相、初晶および共晶部の $\beta$ -Zn相を問わずめっき後の表面にはAl, Mgの酸化物が著しく濃化しているが、クロメート処理時にこの酸化物層が溶解、除去される程度に依存して黒変の進行速度は大きく変化する。とくに、フッ化物を添加したクロメート処理で黒変の進行速度が最も大きくなる。(Fig.1)

2) 黒変は $\alpha$ -Al相から始まり、時間の経過とともに $\beta$ -Zn相も変色する過程をとるが、最終的にはいずれの相も紺色を主体とした同色調となる。

3) 黒変の進行に伴ない、 $\alpha$ -Al相、 $\beta$ -Zn相の酸化物被膜は厚く成長するが、いずれも二層構造を有する被膜を形成するのが特徴である。この被膜の外層は、ZnOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とした複合酸化物であり、下層はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とした酸化物あるいは含水酸化物であることがわかった。(Fig.2)

さらに種々検討した結果、黒変被膜自身は、外層のZnOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とした複合酸化物であり、この酸化物は、めっき層中のAl, Mgの表面への拡散と優先酸化によって生成される下層被膜の形成に伴ない、非化学量論的な酸化物に変化していると推定された。

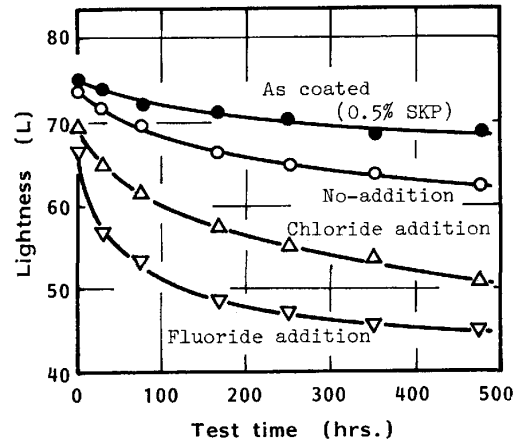
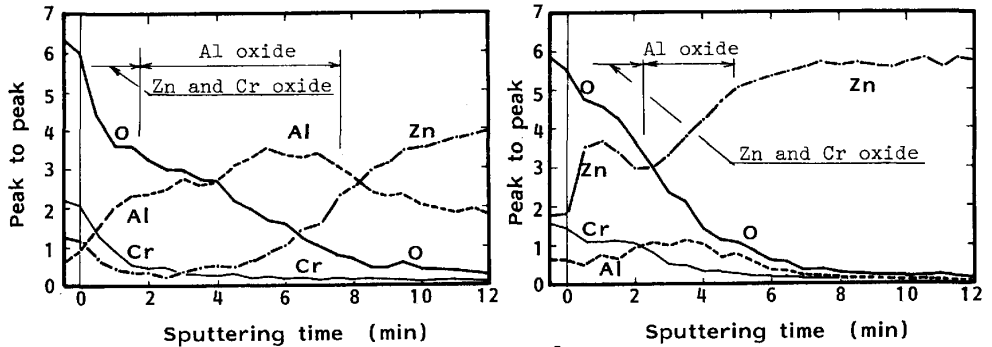


Fig.1 Effects of additives in chromate solution on surface tarnishing (Cr coating weight; 20-30 mg/m<sup>2</sup>)



1) 内田和子他：鉄と鋼，70 a)  $\alpha$ -Al phase

b)  $\beta$ -Zn phase

Fig.2 Depth profiles for Al, Zn, Cr and O of the black tarnished surface by SAM (after 20 days of acceleration test)