

(464)

Al, Hg含有溶融亜鉛めっき鋼板の黒変現象

(溶融亜鉛めっき鋼板の高湿度環境下での表面変色-Ⅲ)

日新製鋼株式会社 市川研究所 ○内田和子 石田英明 奥石謙二

片山喜一郎 出口武典 公文史城

1. 緒言; 溶融亜鉛めっき鋼板は高湿度環境下で黒変を生ずることがあるが、すでに、著者らは黒変の促進要因¹⁾や黒変にともなう表面組成の変化等²⁾について報告した。今回、通常の溶融亜鉛めっき鋼板にくらべ、黒変しやすい、Al, Hg含有溶融亜鉛めっき鋼板を主に用い、表面分析結果から、黒変皮膜モデルを考えるとともに、黒変皮膜の成長速度や、皮膜厚と明度との関連について調査した。また、Al, Hg, クロメート皮膜等の黒変促進作用並びに黒変皮膜の防食性について考察した。

2. 実験方法; めっき層組成 4.0%Al-0.1%Hg-微量M.H.-Zn からなる Sample Aと、一部比較材として通常の溶融亜鉛めっき鋼板 (0.25%Al-0.13%Pb-Zn; Sample B) を供試材とし、クロメート処理後 (1. Cr 8~50mg/m²)、湿度試験 (50℃-98%R.H.) を行ない、黒変の程度を分光光度計による明度で測定するとともに ESCA, AES, SAM等の表面分析を行ない、皮膜厚などを測定した。

3. 実験結果および考察; 1)黒変皮膜構造は極薄最外表層; 水酸化物 (Zn·Cr·Al·Hg)_x(OH)_y と主層; 微量Hg, Crを含有した (Zn·Al)_xO_y から成ると考えられた。皮膜の下では、部分的にAlが酸化物として存在していた。 2)黒変皮膜は黒変の進行につれ厚く成長し、Al, Hg含有めっき材は通常亜鉛めっき材の約2~2.5倍の速度で生成し、黒変が進行すると約1000~1500Å厚となっていた (Fig.1)。また同一皮膜厚でもAl, Hg含有めっき材の方が明度は通常亜鉛めっき材にくらべ低く (Fig.2)、Al, Hgを含有すると黒変皮膜の生成が促進されるだけでなく、含有Al, Hg酸化物などのためより黒く見えることがわかった。 3)クロメート皮膜は黒変に影響を及ぼすが、クロメート皮膜自身が酸化還元等を生じて黒変物質に変化するのではなく、AlやHg等と同様に、ZnOあるいはZn(OH)₂と固溶する、または複合酸化物等を作ったりするため、黒変皮膜が厚く成長し、黒変を促進するものと考えられた。 4)黒変皮膜構造から、最外表層/主層界面ではPH₂Oが、主層/Al₂O₃界面ではPO₂がかなり低下していることが、考えられ、黒変皮膜には、H₂OやO₂の透過抑制作用があり、防食性があると推定された。湿度試験時の重量増加測定結果 (Fig.3) も皮膜の防食性を示していた。また、この重量増加分はFig.2の黒変皮膜厚から算出される酸素増加分に近い値となっていた。

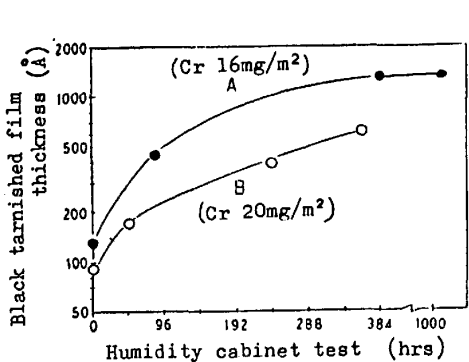


Fig. 1 Increase of black tarnished film thickness with humidity cabinet test

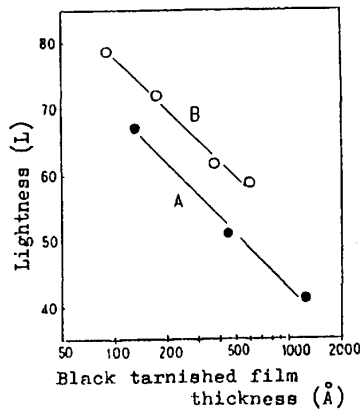


Fig. 2 Relation between black tarnished film thickness and lightness

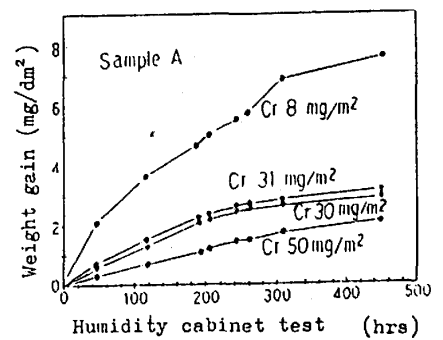


Fig. 3 Weight gain with humidity cabinet test

1)内田他; 鉄と鋼, 69(1983) S1055. 2)片山他; 鉄と鋼, 69(1983) S1056