

日新製鋼(株)阪神研究所

○内田幸夫

甲田 満

福居 康

広瀬祐輔

呉研究所

片桐幸男

1. 結 言

これまでにAl含有率 4%のZn-Al合金溶融めっき鋼板を取り上げ、主にSAM、ESCAを用いてその黒変被膜構造を検討してきた。その結果、黒変後の表層は二層構造を有する酸化物被膜よりなり、黒変現象は外層のZnOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とした複合酸化物に起因していることを明らかとした<sup>1)2)</sup>。本報では、この黒変被膜の超薄切片を直接電顕観察し、元素分析と電子線回折を併用して被膜の構造をさらに詳細に検討した。

2. 実験方法

4.0%Al-0.1%Mg-微量ミッシュメタル-Znからなる短欄状合金試片(1×2×20mm)をクロメート処理後黒変促進試験(50℃、60%R.H.)に供した。ウルトラマイクロトームにより、黒変後の試片から超薄切片を切り出し、電顕観察、EDX分析および電子線回折を行なった。また、上記組成を有するめっき鋼板の黒変被膜の構造に及ぼす雰囲気湿度の影響を調査する目的で、50℃、80%R.H.および98%R.H.の条件下でも試験を行ない、ESCA分析に供した。

3. 実験結果

1)前報のSAM、ESCA分析結果<sup>1)</sup>と同様、黒変後のα-Al相上の表層被膜はZn、Crの複合酸化物からなる外層とAlの酸化物を主体とした内層からなる二層構造を有することが確認できた。その被膜厚は、前者が2,000Å程度、後者が1,700Å程度である。一方、β-Zn相上では全被膜厚が100~400Åと薄く、かつZn、Cr、Alの複合酸化物であることが確認できた。(Photo.1)

2)前報で、Zn、Crの複合酸化物よりなる外層被膜が黒変現象と対応することを明らかとした<sup>2)</sup>が、切断被膜の電子線回折環がハローパターンを示すことから、黒変被膜自身は非晶質であることがわかった。(Photo.2)

3)黒変被膜中のZnOと対応したZnの結合エネルギー値が、50℃、98%R.H.の条件下で生成された白錆中のZnOのそれより低エネルギー側にシフトしていることから、黒変被膜中のZnOは非化学量論的な酸化物であると推定される。(Fig.1)

1)内田幸夫他：鉄と鋼，70(1984)S1115

2)広瀬祐輔他：鉄と鋼，71(1985)A93

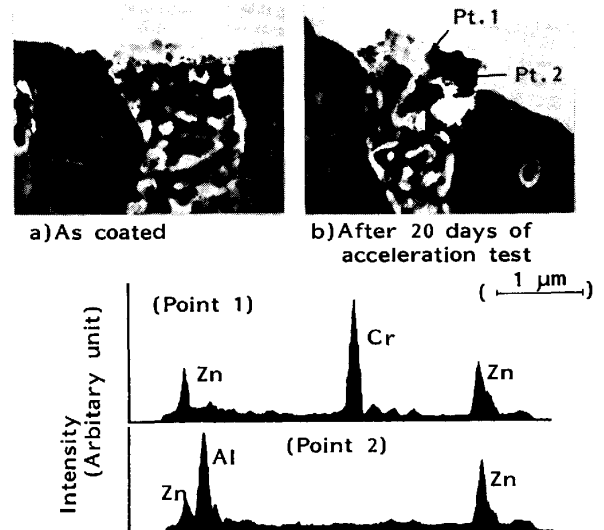


Photo.1 Cross-sectional TEM images of the coating with black patina

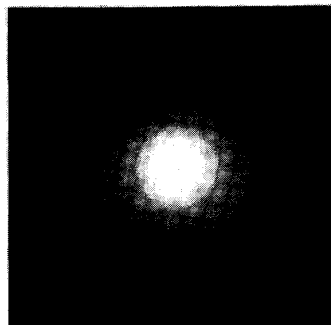


Photo.2 HEED pattern of black patina

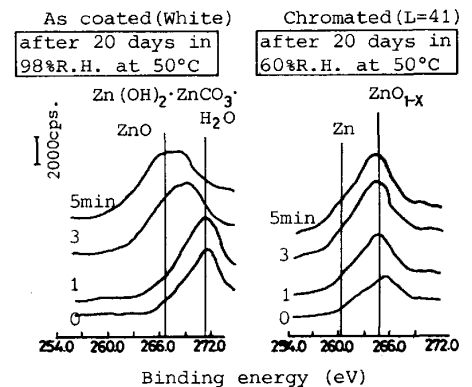


Fig.1 Effects of relative humidity on Zn(LMM) spectrum (Spt. rate:100Å/min as SiO<sub>2</sub>)