

討24

Zn-Al系合金溶融めっき鋼板の黒変皮膜

日新製鋼(株) 阪神研究所 ○ 広瀬祐輔 内田幸夫

市川研究所 内田和子 石田英明 片山喜一郎

1. 緒言

近年、種々のZn-Al系合金めっき鋼板が実用化されつつあるが、いずれの鋼板もめっき表面が黒変化する¹⁾²⁾という問題を抱えている。この黒変現象は、通常の溶融Znめっき鋼板でも生じるが、とくにAl含有率4~15%のめっき組成範囲で最も著しくなる。一般に、黒変はAl系の合金めっき鋼板を暴露した時に生じるのは良く知られており、この場合にはパイアライト(β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)の生成に起因することが明らかにされている。しかし、Al含有率の低いZn-Al系合金めっき鋼板の黒変挙動については不明な点が多く、詳細な検討はなされていない。そこで本報では、Al含有率15%以下のZn-Al系合金めっき鋼板(おもに4%Al-Zn合金めっき鋼板)を取り上げ、その黒変皮膜の構造および黒変機構を種々の表面分析手法を用いて調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

板厚0.5mm、板幅300mmの低炭素アルミキルド鋼冷間圧延コイルを原板として、無酸化炉方式の溶融めっきパイロットラインを用い、Al含有率0.18、4.0、8.0および13.0%のZn-Al系合金めっき鋼板を作成した。また、各Al含有率のめっき浴にHgを0.1%および0.5%添加して、めっき層中のHgの影響についても調査した。なお、いずれのめっき浴とも、ミッシュメタルを微量添加してめっき性の向上を計った。それぞれのめっき鋼板のめっき層厚は20 μm に統一し、めっき後、圧下率0.5%の調質圧延を付与して供試材とした。

2.2 クロメート処理

クロメート処理は、弗化物を1.0g/l添加した液温50℃のクロム酸溶液($\text{CrO}_3 = 18.0\text{g/l}$)に供試材を浸漬後、ロール絞りする方法で行ない、いずれの供試材ともクロム付着量を20~30mg/cm²に調整した。

2.3 黒変促進試験と明度の測定

黒変促進試験は、未結露状態のコイル保管時の黒変を想定して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を用いて測定して黒変程度の指標とした。また、黒変皮膜構造に及ぼす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った。なお、50℃、98% R.H.の試験条件でめっきままの供試材はいずれも著しい白錆を発生するが、その他の条件では白錆の発生は認められない。

2.4 表面分析

黒変皮膜の構造は、SAM、ESCAおよび剥離皮膜のHEEDパターンを総合して調査した。また、黒変皮膜の熱的安定性を調べるため、黒変材を300℃で加熱したサンプルについても同様な皮膜解析を行なった。それぞれの分析条件は以下の通りである。

(SAM) PHI-600, 10kV-200nA, 2×10^{-9} Torr

(ESCA) PHI-5300(HCA型), Hg: 10kV-30mA, Pass energy 18eV, 3×10^{-9} Torr

PHI-555E(CMA型), Hg: 10kV-40mA, Pass energy 50eV, 5×10^{-9} Torr

(HEED) 日立H-700H, 200kV, カメラ長: 1,000mm

3. 実験結果および考察

3.1 黒変化に及ぼすめっき浴成分およびクロメート処理の影響

図.1は、0.18 ~ 13% Al-Zn合金めっき鋼板の黒変化に及ぼすめっき層中のAlおよびMg含有率とクロメート処理の影響について調べた結果である。めっきままの供試材の黒変は、めっき層中のMg含有率の増加とともに促進されるが、Al含有率には影響されない。これに対して、クロメート処理した供試材では、めっき層中のAl含有率およびMg含有率の増加とともにその黒変現象は促進される。

図.2に4% Al-0.1% Mg-Zn合金めっき鋼板のクロメート処理前後でのめっき表層の構成元素の変化を示す。図から、共晶晶出した α -Al相、初晶および共晶部の β -Zn相を問わず、めっき後の表面に濃化したAl、Mgの酸化物が、クロメート処理時に溶解、除去されることがわかる。そして、めっき後の表面に濃化したAl、Mg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が大きく変化することから、黒変はクロメート処理によって変化しためっき表層皮膜が成長することにより生ずると推定できる。

3.2 黒変化過程と黒変化後の表面形態

4% Al-0.1% Mg-Zn合金めっき鋼板の黒変は、 α -Al相から始まり、時間の経過とともに β -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ことから、 α -Al相 β -Zn相とも同じ皮膜が形成されていると考えられる。なお、写真.1に示したように、黒変化後の表面はクロメート処理後に比べて非常に荒れた状態を呈するが、黒変現象が明度の低下とともに色差の変化を伴うので、この原因を表面の形状変化に帰するのは難しい。

3.3 黒変皮膜の構造解析

図.3に、黒変促進試験20日後のめっき表面のSAM分析結果を示すが、この結果から α -Al相、 β -Zn相の酸化物皮膜がクロメート処理後に比べて非常に厚く成長し、かついずれも特徴的な二層構造を有していることがわかる。この皮膜の外層は、ZnとCrの酸化物の濃化した層となっている。そして、スパッタリング2min程度で黒変皮膜が消失したことを考慮すると、黒変皮膜自身はZnとCrを主体とした酸化物より成るといえ、Al酸化物の濃化した下層は黒変皮膜とは直接関係がないことは明らかである。

この結果は、図.4に示した黒変材表面のESCA

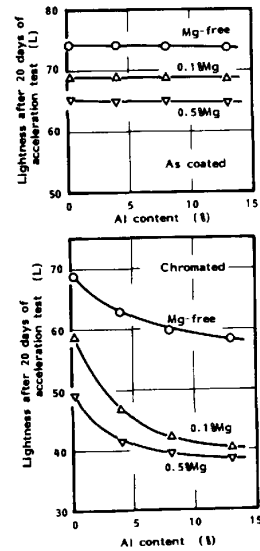


Fig.1 Effects of Al and Mg contents in coatings and chromating on black patina formation

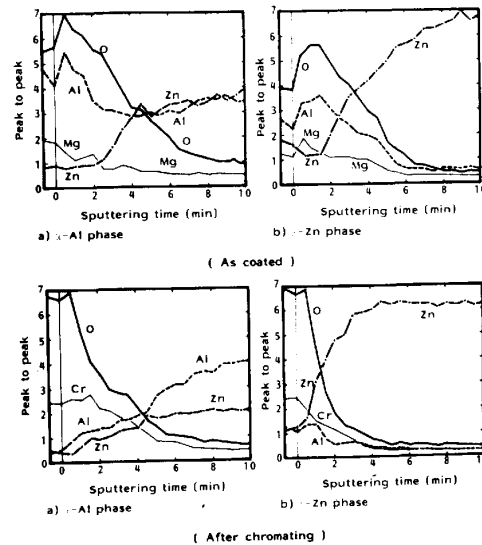


Fig.2 Depth profiles for Al,Zn,Mg,Cr and O of the coating surface before and after chromating (Sputtering rate: 30 Å/min as SiO₂)

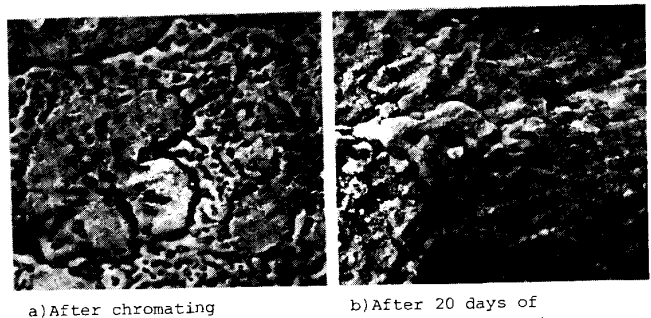


Photo.1 Coating surface with black patina (10 μm) (coatings: 4%Al-0.1%Mg-Zn)

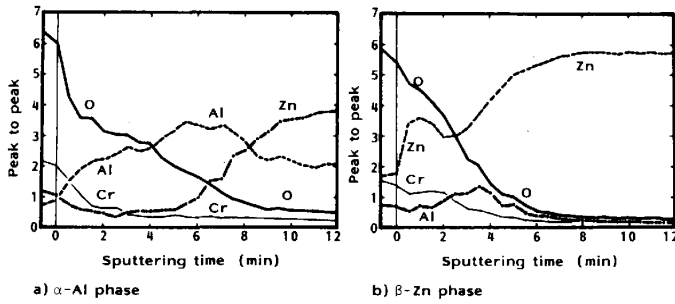


Fig.3 Depth profiles for Al,Zn,Cr and O of the coating surface with black patina after 20 days of acceleration test (Sputtering rate: 200 Å/min as SiO₂)

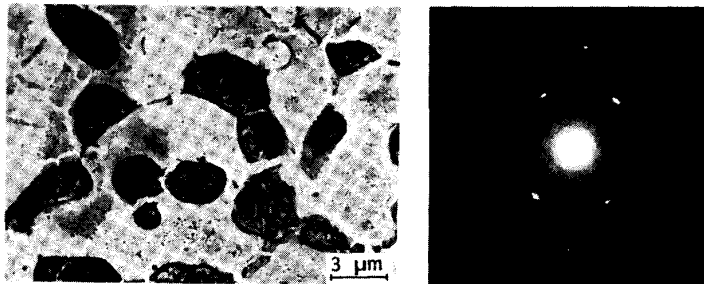


Photo.2 TEM image of coating surface oxide film and its HEED pattern after 20 days of acceleration test

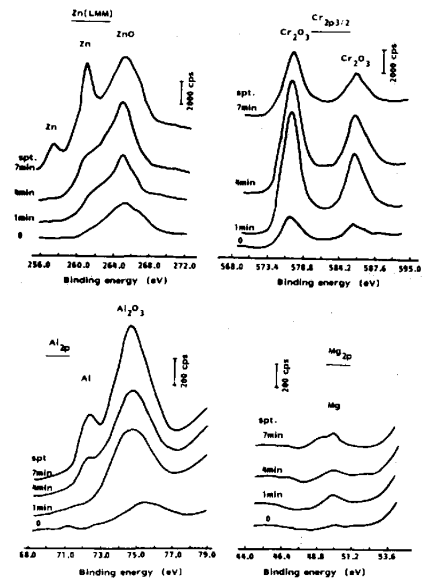


Fig.4 ESCA spectra of Zn,Cr,Al and Mg of the coating surface with black patina after 20 days of acceleration test (Sputtering rate: 200 Å/min as SiO₂)

分析の結果と良く対応している。黒変材表面からはZn酸化物およびCr酸化物が非常に強く検出され、Alの酸化物はある程度スパッタリングした後にその強度が高くなる。また、黒変材を大気中および減圧(10⁻²Torr)下で300℃、24時間加熱したサンプルのESCA分析結果で、各元素の結合エネルギー値が未加熱の場合と変化がないことから、黒変皮膜はZnOとCr₂O₃から成る複合酸化物といえる。さらに、Cr₂O₃に対応したCrの結合エネルギー値がシフトしていないのに対してZnOに対応したZnの結合エネルギー値が金属Zn側(低エネルギー側)にシフトしていることは、ZnO自身が非化学量論的な酸化物であることを示唆している。なお、写真.2に示したように、黒変材の表面皮膜を昇汞液で剥離した皮膜のHEEDパターンからは、スピネル型のZnAl₂O₄の回析パターンが得られたが、これはAlが濃化した下層皮膜に対応している。

3.4 黒変に及ぼすめっき層中のAlおよびMgの挙動

図.3と図.4のSAMおよびESCA分析結果から、Alの濃化した下層皮膜の存在が確認されたので、黒変促進試験中のAl、Mgの濃化度をFXにて測定した。

図.5は、クロメート処理直後のめっき層中のAl、MgのFX強度をそれぞれ1として、促進試験後の強度変化を調べた結果である。黒変の進行に対応してめっき層中のAl、Mgは表層に濃化し、促進試験20日後にはAlの濃化度はクロメート処理直後の約1.5倍、そしてMgの濃化度は約3倍にも達している。黒変皮膜が非化学量論的なZnOとCr₂O₃との複合酸化物であり、その下層にAl₂O₃を主体とした酸化物が存在することを考えると、めっき層中のAl、Mgは表面へ拡散し、かつ優先酸化して非化学量論的なZnOの生成を促進すると推定される。

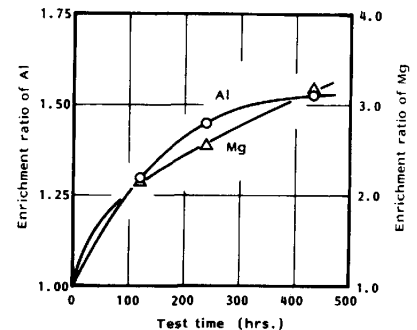


Fig.5 Enrichment of Al and Mg to the coating surface during acceleration test (50%R.H. at 50°C)
Enrichment ratio = $\frac{I(\text{by FX}) \text{ at each time}}{I \text{ of just after chromating}}$ (Measuring conditions)
Al: 30kV-2mA Mg: 35kV-50mA

3.5 黒変化に及ぼす湿度の影響

黒変が、コイル保管時のみならず大気暴露時にも起こることに関連して、黒変皮膜に及ぼす環境中の湿度の影響について調査した。

図.6に、4%Al-0.1%Mg-Zn合金めっき鋼板を種々の環境下に保持した後のめっき表面のESCA(ZnLMM)分析結果を示す。ZnOの結合エネルギー値は、めっきままのサンプルを50℃、98%R.H.の条件下で20日保持した時に生成された白錆のESCAプロファイルとそのX線回折結果とを対応させて判定した。

図から明らかなように、コイル保管時に生成された黒変皮膜中のZnOに対応したZnの結合エネルギー値は原子比1:1のZnOのそれより低エネルギー側にシフトし、60%R.H.および80%R.H.の条件下での黒変皮膜の場合と同じ傾向を示す。これに対して、大気暴露により生成された黒変皮膜のZnOのプロファイルは98%R.H.の条件下での黒変皮膜と類似している。なお、いずれの相対湿度でも、試験20日後の明度値に大きな差異は認められないが、98%R.H.の場合には表面の光沢が低下するのが特徴である。

4. 結 言

- 低Al側のZn-Al系合金めっき鋼板の主にコイル保管時の黒変挙動について種々検討し、以下の結果を得た
- (1) 黒変化後のめっき表面層皮膜は、最外層にZnOとCr₂O₃との複合酸化物を、その下層にAlの濃化した酸化物を有する二層構造を有している。そして、最外層のZnOが非化学量論的な酸化物であるので、黒変化すると推定された。
 - (2) めっき層中のAl、Mgはクロメート処理後の黒変を促進するが、これは、めっき層中のAl、Mgがめっき表面に拡散し、かつ優先酸化して下層被膜を形成することにより、非化学量論的なZnOの生成を促進するためと考えられる。
 - (3) 50℃、相対湿度60%および80%の条件下で生成される黒変皮膜は、コイル保管時に生成される黒変皮膜と類似しており、黒変促進試験方法として適している。

参考文献

- (1) 前田重義 他：金属表面技術，第69回学術講演大会要旨集（1984）70
- (2) 内田和子 他：鉄と鋼 '84-S465

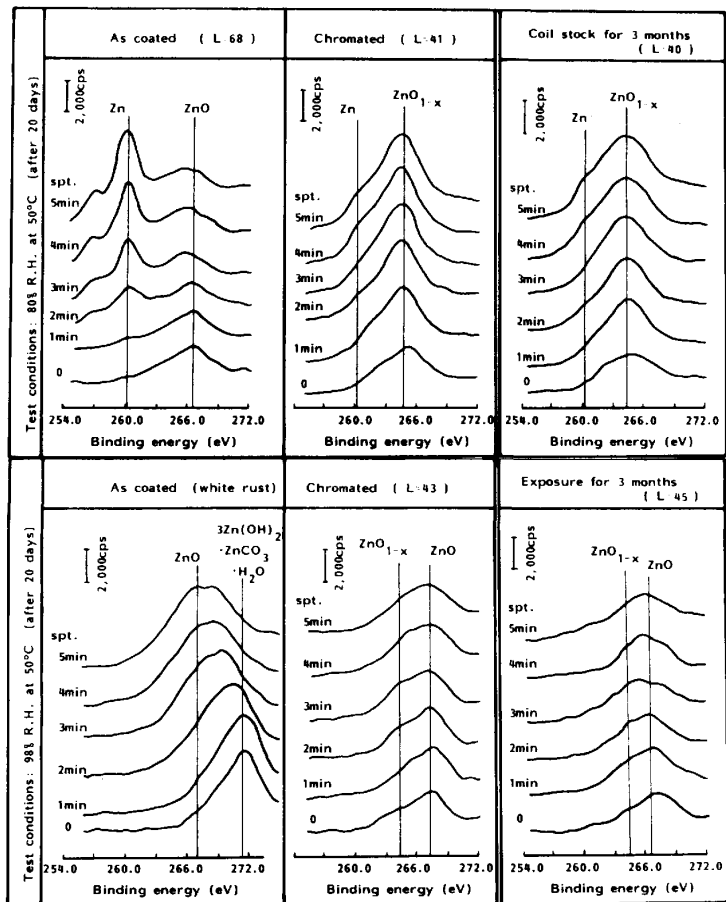


Fig.6 Effects of relative humidity on Zn(LMM) spectrum of the coating surface (Sputtering rate: 100 Å/min as SiO₂)