

(515)

溶融亜鉛系めっき鋼板の黒変抑制法について

日新製鋼株式会社 研究所

○鈴木 勝

竹内 武

内田和子

出口武典

1. 緒言

クロメート処理を施し、耐食性を向上させた溶融亜鉛系めっき鋼板は、高温高湿の環境下でも長時間、白錆を発生しない。しかしめっき表面は次第に金属光沢を失い、黒変現象を呈することがある。その黒変抑制方法として、めっき直後の冷却過程で溶融状態にあるめっき表面に水溶性金属塩を噴霧することが効果的である。なかでも硝酸コバルトが良好な耐黒変性を示した。本報では、溶融4XA1-Zn系合金めっき鋼板に対するこれらの黒変抑制効果とCoの酸化物の形態について報告する。

2. 実験方法

1) 4XA1-Zn系のめっき浴で鋼板をめっきし、めっき層が溶融状態から冷却凝固の間にCo, Ni等の各種金属塩の水溶液を噴霧して試片を作成し、引き続きクロメート処理(エッチング抑制タイプのクロム酸処理)を施した。湿潤試験(HCT 49℃, RH98%)を行って所定時間毎に分光光度計で明度(L値)を測定することによって黒変化程度を評価した。

2) 試験前後のサンプルについて、IMA, XPS, XD等の表面分析を行って、めっき表面の状態を調べるとともに、硝酸コバルトと硝酸ニッケルの加熱時の分解状態について調査した。

3. 結果と考察

1) 急冷処理に使用する水溶性金属塩で黒変抑制に最も有効なものは硝酸コバルトであった。硝酸塩で性質の類似する硝酸ニッケルでは顕著な効果は認められなかった。(Fig.1)。

2) 急冷処理されためっき鋼板表面には、Co, Niが酸化物としてほぼ均一に分散して存在する。クロメート処理、湿潤試験後でもCoは残存しているが、Niは検出されなかった(Fig.2)。

3) 硝酸コバルト、硝酸ニッケルは加熱によって生成する酸化物の形態が異なる。Coは酸に不溶の Co_3O_4 の酸化物を形成するのに対し、NiはNiOや Ni_2O_3 等の酸やアンモニア水に可溶性酸化物を形成する(Fig.3)。硝酸コバルト水溶液を噴霧した場合は、めっき直後の高温状態で接触する際に、瞬時に熱分解して NO_2 が放出されて不溶性の Co_3O_4 が生成される、あるいは、めっき表面に存在する他の金属との複酸化物となってバリヤ層を形成するものと考えられる。これが腐食因子を遮断して、ZnOを主体とする Al_2O_3 , Cr_2O_3 等からなる黒変皮膚の成長を抑制するものと推定される。

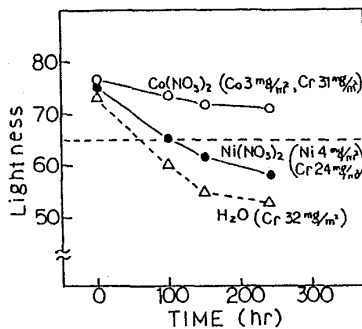


Fig 1 Influence of rapid cooling treatment by various solution on lightness after HCT

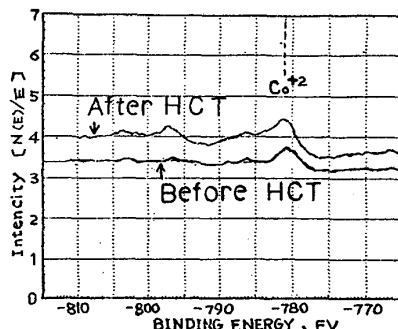


Fig 2 X-ray photoelectron spectra of specimen before and after HCT

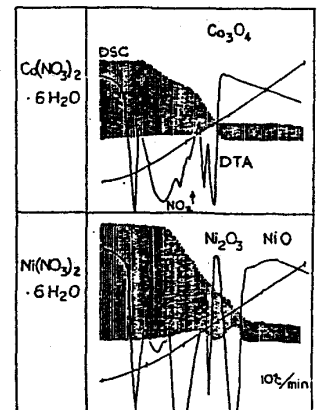


Fig 3 Thermal decomposition of pure $Co(NO_3)_2$ and $Ni(NO_3)_2$