

Zn-Al 系合金溶融めつき鋼板の黒変皮膜

論 文

内田 幸夫*・甲田 満*²・福居 康*・広瀬 祐輔*²

Black Patina Developed on Zn-Al Alloy Coated Steel Sheet

Yukio UCHIDA, Mitsuru KODA, Yasushi FUKUI and Yusuke HIROSE

Synopsis :

A structure of the black patina formed on the surface of 4%Al-0.1%Mg-Zn alloy coated steel during storage as a coil was investigated by various surface analyses.

After chromating, Al-rich phase of the coating surface preferentially changed its color into black and then β -Zn phase gradually turned into the same color as Al-rich phase, which was due to the difference in growth rate of each phase. It was recognized that specific double-layered oxide film was formed on both phases : an outer layer mainly of Zn and Cr, and an inner layer mainly of Al and Zn. The black patina was related primarily to the outer amorphous oxide film which was composed with the mixture of non-stoichiometric zinc oxide and chromium oxide. The patina formation after chromate treatment was accelerated by Al and Mg in the coating. It was considered that these two elements diffused to the surface and were oxidized preferentially to form the inner layer, which accelerated the formation of non-stoichiometric zinc oxide of the outer layer.

1. 緒 言

近年、種々の Al 含有率の Zn-Al 系合金めつき鋼板が製品化されている¹⁾²⁾³⁾が、いずれの鋼板もコイル状態で保管した時や屋根、壁などに施工した時に比較的短期間でめつき表面が灰黒色あるいは青味がかつた干渉色に変化するという問題を抱えている。(以後、この変色現象を黒変と呼ぶことにする。)このような Zn-Al 系合金めつき鋼板表面の黒変現象は、耐食性、化成処理性、塗装性などの品質特性には直接、悪い影響を及ぼさないとされている⁴⁾⁵⁾が、表面外観が損なわれ、イメージダウンとなることは否めない。

一般に、高 Al 含有率の Zn-Al 系合金めつき鋼板を大気暴露した時に黒変が生じるのは良く知られており、この場合にはバイアライト (β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の生成がその原因であることが明らかにされている⁶⁾。しかし、通常の溶融 Zn めつき鋼板を含めた Al 含有率の低い Zn-Al 系合金めつき鋼板の黒変挙動については不明な点が多い。最近、Al 含有率の低い Zn-Al 系合金めつき鋼板の黒変現象を取り上げ、その皮膜構造を検討した報告が幾つか見られる⁷⁾⁸⁾が、黒変皮膜の構造を直接観察し、発生機構を検討したという報告はほとんどない。Al 含有率 1.0% 以上⁹⁾の Zn-Al 系合金めつき層は、

Al-rich 相と β -Zn 相の混在したマイクロ組織を有するので、その表層に生成される黒変皮膜が均一に成長するとは考え難い。

そこで本報告では、Al 含有率 13% 以下の Zn-Al 系合金めつき鋼板、おもに 4%Al-Zn 合金めつき鋼板を取り上げ、めつき層のマイクロ組織と対応させてその黒変皮膜の構造を直接観察するとともに、併せて黒変化機構についても検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

板厚 0.5 mm、板幅 300 mm 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つきパイロットラインを用い、Al 含有率 0.18~13% の Zn-Al 系合金めつき鋼板を作成した。また、各 Al 含有率のめつき浴に Mg を 0.1% および 0.5% 添加して黒変に及ぼすめつき層中の Mg の影響についても調査した。なお、いずれのめつき浴ともミッシュメタルを微量添加してめつき性の向上を図つた¹⁰⁾。Table 1 に、各めつき浴組成およびめつき浴温度を一括して示す。それぞれのめつき鋼板のめつき層厚は約 20 μm に調整し、めつき後、圧下率 0.5% の調質圧延を付与して供試材とした。

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 24 日受付 (Received Oct. 24, 1985)

* 日新製鋼(株)阪神研究所 (Hanshin R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

*² 日新製鋼(株)阪神研究所 工博 (Hanshin R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

Table 1. Coating conditions.

Specimen		0.18%Al	4%Al	8%Al	13%Al
Composition of coating bath	Al	0.18	397	8.02	13.11
	Fe	0.011	0.013	0.026	0.064
	Pb	0.002	0.003	0.002	0.002
	Mg	free, 0.1, 0.5			
(wt.%)	MM.	0.009	0.012	0.023	0.031
Bath temp (°C)		460	450	465	485

(MM.=Mish-metal)

2.2 クロメート処理

クロメート処理は、ふつ化物を 1.0 g/l 添加した液温 50°C のクロム酸溶液 ($\text{CrO}_3=18.0 \text{ g/l}$) に供試材を浸漬した後、ロール絞りする方法で行い、いずれの供試材ともクロム付着量を 20~30 mg/m² に調節した。また、黒変に及ぼすめつき表面濃化層の影響を調べるため、供試材を 2%-NaOH 水溶液中で 60 s および 120 s アルカリエッチングした後、水洗して、ふつ化物無添加の前記クロメート処理を行った。

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°C、相対湿度 60% の恒温恒湿槽を用いて行った。試験後、めつき表面の明度の変化を分光光度計で測定して黒変化度の指標とした。なお、明度は必ずしも目視で観察される変色状況と完全には対応しないが、黒変化度を定量化するには十分であることが確認できている。

また、黒変皮膜組成あるいは構造に及ぼす雰囲気湿度の影響を把握する目的で、50°C、相対湿度 80% および相対湿度 98% の条件下でも黒変促進試験を行い、ESCA 分析に供した。

2.4 表面分析

黒変皮膜の構造は、走査型オージェ電子分析装置 (SAM)、光電子分光分析装置 (ESCA)、蛍光 X 線分析装置 (XRF)、透過電子顕微鏡 (TEM) および電子線回折 (HEED) で得られた元素分析、状態分析および構造解析結果を総合して検討した。それぞれの分析条件は、Table 2 のとおりである。なお、TEM 観察用サンプルは以下の手順で作成した。

1) 直径 3 cm のリング状治具にて、N₂ 雰囲気中に保持した 4%Al-0.1%Mg-微量ミッシュメタル-Zn 浴から約 100 μm 厚の薄膜をすくい取る。

2) ふつ化物を 1.0 g/l 添加した 50°C のクロム酸溶液に浸漬後、水洗、乾燥して黒変促進試験を行う。

3) 黒変した上記合金箔を幅 2 mm、長さ 20 mm の短冊状に切り出し、樹脂に埋め込む。

Table 2. Conditions of surface analysis.

Equipment		Analysis	Element
SAM	PHI-600	10KV-200nA 2x10 ⁻⁹ Torr	Zn(LMM) Mg(KLL) Cr(LMM) O (KLL) Al(KLL)
		PHI-5300 (HCA-Type)	Mg: 10 KV -40 mA Pass energy : 18 eV 3x10 ⁻⁹ Torr
ESCA	PHI-555E (CMA-Type)	Mg: 10KV -40 mA Pass energy : 50 eV 5x10 ⁻⁹ Torr	
XRF	Rigaku S-3080	Target: Rh	Al: 30 KV-2 mA Mg: 35 KV-50 mA
HEED	Hitachi H-700H	Acceleration voltage : 200 KV Camera length : 1,000 mm	

4) ウルトラマイクロトームにより超薄切片として削り出し、洗浄後、シートメッシュにすくい取る。

3. 実験結果

3.1 黒変に及ぼすめつき浴成分およびクロメート処理の影響

0.18~13%Al-Zn 合金めつき鋼板の黒変化に及ぼすめつき層中の 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を、Fig. 1 に示す。めつきままの供試材の黒変は、めつき層中の Mg 含有率の増加とともに促進されるが、Al 含有率にはほとんど影響されない。これに対して、クロメート処理した供試材では、めつき層中の Al および Mg 含有率の増加とともにその黒変現象は著しく促進される。

Fig. 2 に、4%Al-0.1%Mg-Zn 合金めつき鋼板のクロメート処理前後でのめつき表面の成分元素の深さ方向変化を示す。この組成のめつき鋼板は、初晶として β-Zn 相を晶出した後、Al-rich 相と β-Zn 相が共晶晶出

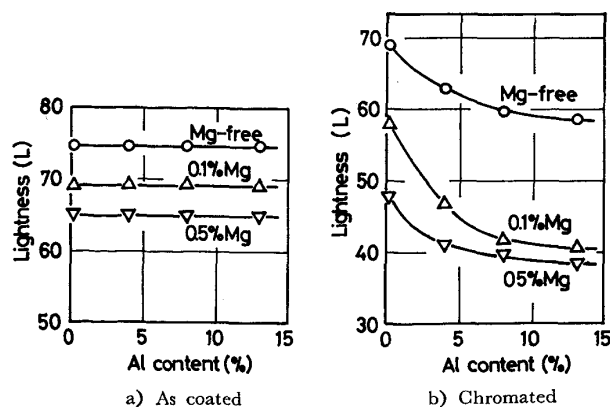


Fig. 1. Effects of Al and Mg contents in coatings and chromated films on black patina formation.

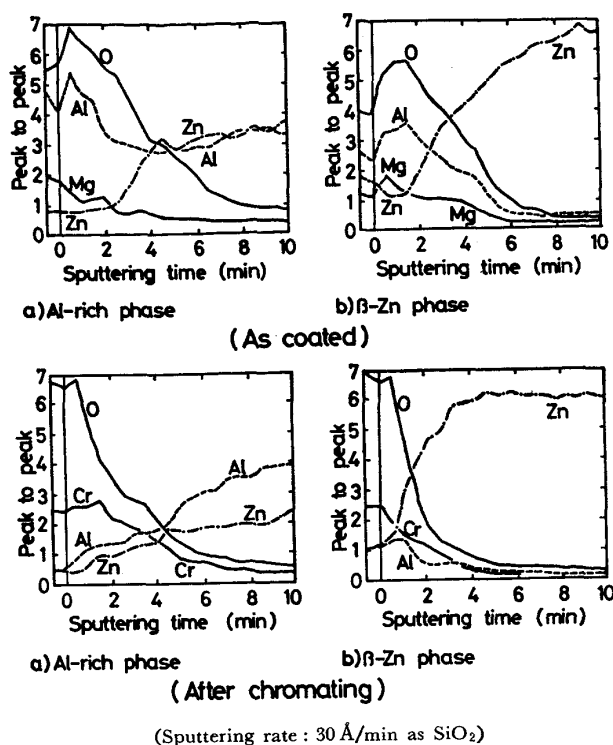
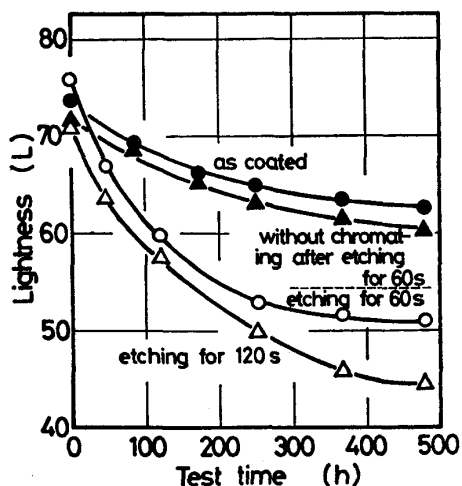


Fig. 2. Depth profiles for Al, Zn, Cr and O of the 4%Al-0.1%Mg-Zn alloy coating surface before and after chromating.



- 1) Surface etching : dipping in 2%-NaOH
- 2) Chromating : $\text{CrO}_3=18\text{g/l}$, without additives

Fig. 3. Effects of surface etching before chromating on black patina formation.

したマイクロ組織のめつき層を有している。そこで本図では、Al-rich 相と β -Zn 相とを分離してそれぞれの相の分析結果を示した。

Fig. 2 から、Al-rich 相、 β -Zn 相を問わず、めつき後の表面には Al, Mg が著しく濃化した酸化物が形成されていることがわかる。ふつ化物を添加したクロメート処理後には、Al, Mg の酸化物が溶解、除去され、め

つき表面はクロメート皮膜に覆われる。

Fig. 3 は、4%Al-0.1%Mg-Zn 合金めつき鋼板のめつき表面に形成された酸化物層を、処理時間を変えてアルカリエッチングした後、ふつ化物無添加のクロメート処理を行った時の黒変の程度を調査した結果である。図から明らかなように、アルカリエッチング処理時間が長く、すなわち、表面に濃化した Al, Mg の酸化物層が溶解、除去される程度が増すにしたがってクロメート処理後の黒変化速度が大きくなる。しかし、クロメート処理せずにアルカリエッチングだけを行った供試材では、めつきままの鋼板の場合と同じく、著しい黒変現象は認められなかった。

以上の結果から、ふつ化物を添加したクロメート処理、すなわち、めつき表面の酸化物を積極的に溶解してクロメート皮膜を生成する処理では、黒変化しやすいめつき表層皮膜が作り出されているといえる。また、Zn-低 Al 系合金めつき鋼板の黒変現象はクロメート処理によって変化しためつき表層皮膜が、時間の経過とともに成長することによって起こると考えられる。

3.2 黒変化に伴うめつき表面の変色過程

クロメート処理後の 4%Al-0.1%Mg-Zn 合金めつき鋼板の黒変化過程を Photo. 1 に示す。写真から認められるように、めつき表面の変色はクロメート処理直後に既に発生しているが、この時点で変色している箇所は Al-rich 相に限られている。この Al-rich 相の変色は、時間の経過とともに、さらに進行するが、同時に共晶部の β -Zn 相も変色し始め、黒変促進試験 30 日後にはいずれの相も紺色を主体とした同色調となる。したがって、Al-rich 相と β -Zn 相とで皮膜形成速度に差があるものの、最終的にはいずれの相とも同じ組成の皮膜を形成していると推定される。

なお、Photo. 2 に示したように、黒変後のめつき表面は、黒変前のそれより非常に荒れた状態を呈する。しかしながら、黒変現象は明度の低下とともに色差の変化をも伴うことを考えると、黒変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

4%Al-0.1%Mg-Zn 合金めつき鋼板をクロメート処理後、20 日間黒変促進試験を行った時のめつき表面の SAM 分析結果を、Fig. 4 に示す。オージェ分析での Al の検出感度が Zn より数倍高いことを考慮すると、Al-rich 相、 β -Zn 相のいずれについても、その表層に特徴的な二層構造皮膜を形成していることがわかる。上層の皮膜は Cr, Zn を主体とした酸化物であり、下層の皮膜は Al, Zn を主体とした酸化物より構成されてい

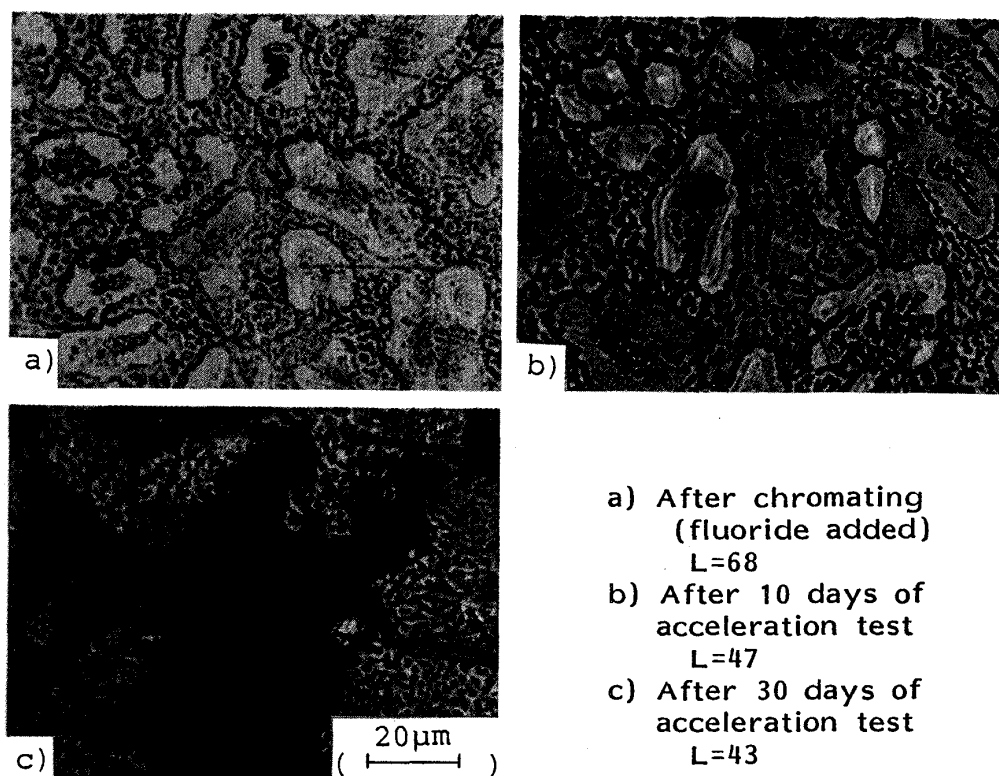
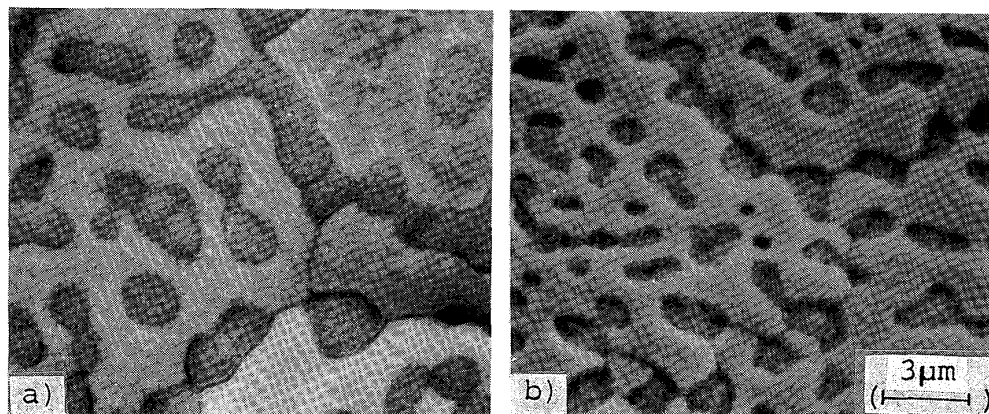


Photo. 1. Surface tarnishing of 4%Al-0.1%Mg-Zn alloy coatings.



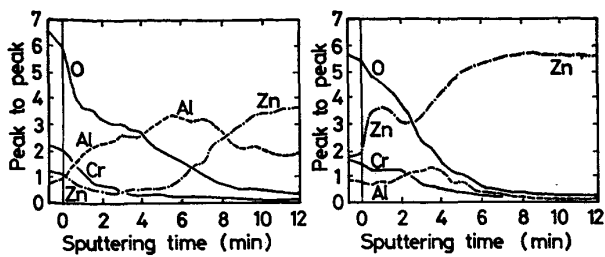
a) After chromating
b) After 20 days of acceleration test
Photo. 2. Coating surface of 4%Al-0.1%Mg-Zn alloy coatings with black patina.

る。同条件で黒変させた供試材を 2 min 間、スパッタした後取り出した時に、既に黒変皮膜が消失していたことから、黒変皮膜自身は Zn と Cr を主体とした上層酸化物に対応しているといえる。なお、SAM 分析では、めつき層中の Mg が量的に少ないために皮膜中の Mg の存在を把握できなかった。

Photo. 3 に、クロメート処理した 4%Al-0.1%Mg-Zn 合金箔を 20 日間、黒変促進試験に供した後の Al-rich 相上の皮膜の断面 TEM 像を示す。写真から、石

筈状に成長した上層と微細粒状の下層より成る二層構造を有した被膜が Al-rich 相上に形成されているのが認められる。また、XMA を用いてこの被膜を深さ方向に分析した Fig. 5 の結果は、上層が Zn と Cr を主体とした酸化物で、下層が Al と Zn を主体とした酸化物より成ることを示した前述の Fig. 4 の SAM 分析結果と良く対応している。

Al-rich 相、 β -Zn 相を問わず、めつき表面が全面紺色に変色する黒変促進試験 30 日後には、Photo. 4 に



a) Al-rich phase b) β -Zn phase
(Sputtering rate: 200 Å/min as SiO₂)

Fig. 4. Depth profiles for Al, Zn, Cr and O of the coating surface with black patina after 20 days of acceleration test.

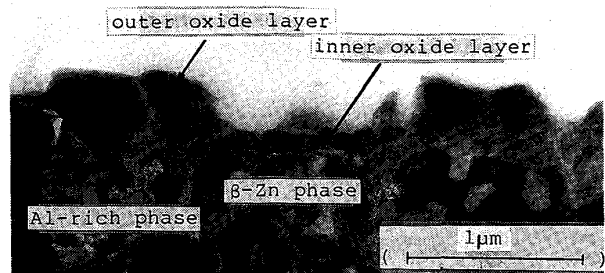
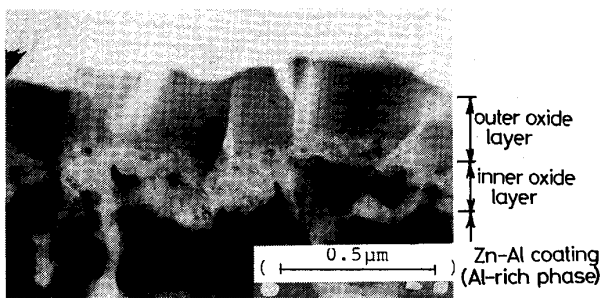


Photo. 4. Cross-sectional TEM image of the coating surface with black patina after 30 days of acceleration test.



(After 20 days of acceleration test)

Photo. 3. Cross-sectional TEM image of the coating surface with black patina.

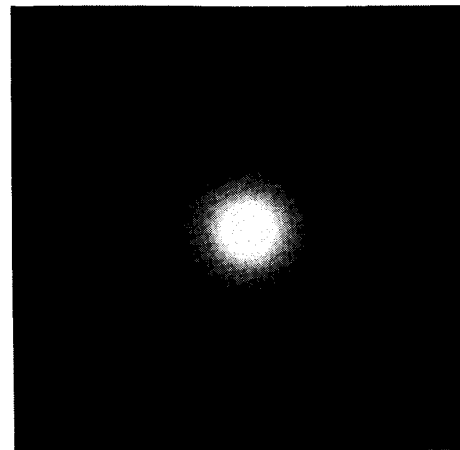


Photo. 5. HEED pattern of black patina.

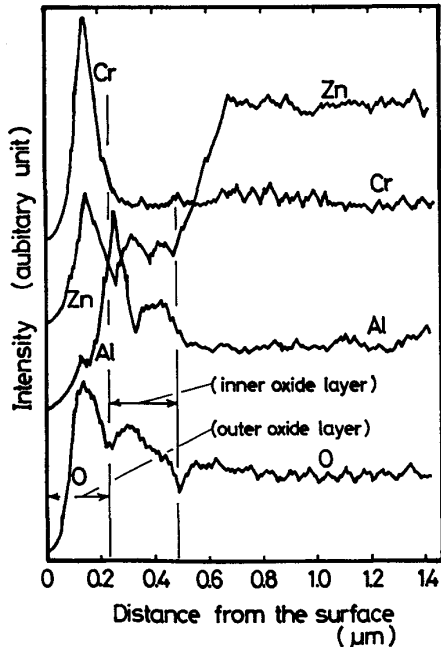
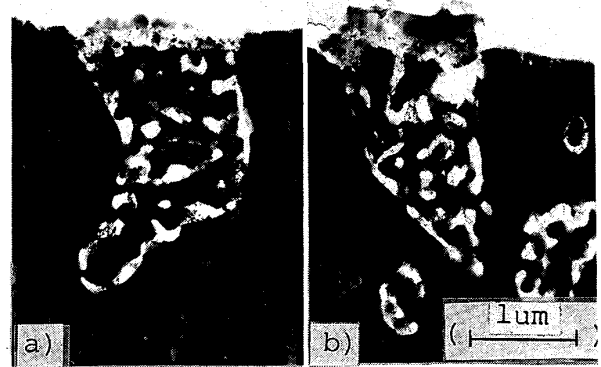


Fig. 5. Element analysis of the coating surface with black patina after 20 days of acceleration test.

示したように、全面に石筍状の黒変皮膜が形成される。とくに、Al-rich 相上の黒変皮膜厚は約 2000 Å にも達し、 β -Zn 相上の黒変皮膜に比べて約 4 倍も厚く成長しているのが特徴的である。Al, Zn が濃化した酸化物よ

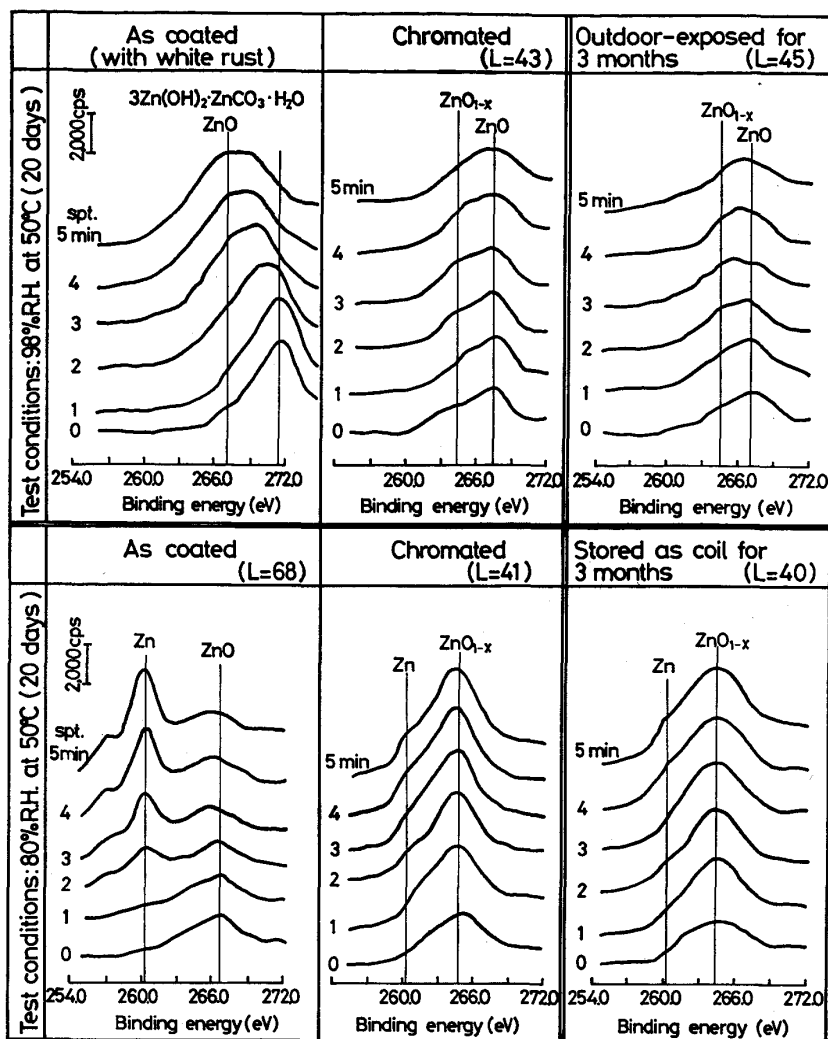


a) As coated b) Chromated

Photo. 6. Cross-sectional TEM images of the coating surface after 20 days of acceleration test.

りなる下層皮膜も同様の傾向にあり、Al-rich 相上の方が β -Zn 相上よりもその皮膜厚が数倍、厚くなっている。

Photo. 5 は、石筍状の黒変皮膜の電子線回折結果である。写真のとおり、回折環はハローリングを呈しており、この黒変皮膜自身が非晶質であることを示唆している。



(Sputtering rate: 100 Å/min as SiO₂)

Fig. 6. Effects of relative humidity on Zn (LMM) Auger spectrum of the coating surface.

Photo. 6 は、めつきままの 4%Al-0.1%Mg-Zn 合金箔を黒変促進試験に 20 日間供した後のめつき表層被膜の断面 TEM 像である。めつきままの供試材でも、石筍状の黒変皮膜の生成が認められるが、クロメート処理したものに比べてその膜厚が非常に薄い。この結果は、クロメート処理材に比べてめつきままの合金めつき鋼板の黒変化速度が非常に小さいという 3.1 項の結果と良く符合している。また、めつきままの合金めつき鋼板にも、クロメート処理材と同様な黒変皮膜が形成されることから、黒変は、上層被膜中の Zn 酸化物の生成に起因して生じ、クロメート皮膜はこの Zn 酸化物の成長を促進する作用を有していると推定される。

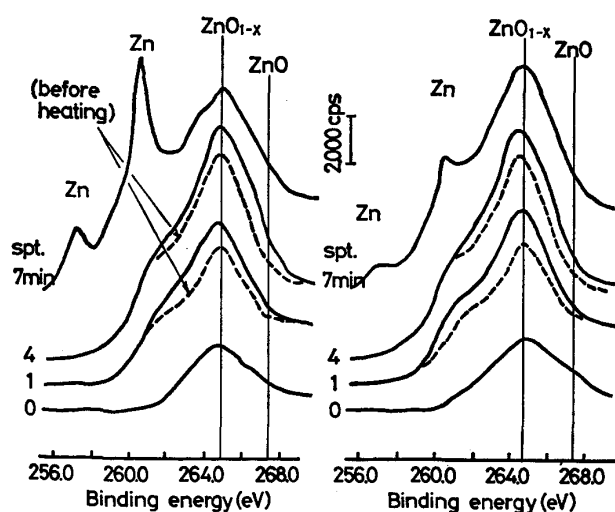
3.4 黒変皮膜組成

黒変皮膜が非晶質な Zn 酸化物であることが明らかとなつたが、この皮膜組成を推定するため、湿度を種々変えて生成させた黒変皮膜の ESCA 分析を行つた。

Fig. 6 に、4%Al-0.1%Mg-Zn 合金めつき鋼板を 50°C、相対湿度 80% および 98% の環境下に 20 日間保持した後のめつき表層の Zn(LMM) オージェスペクトルを示す。なお、相対湿度 60% と 80% で生成させた黒変皮膜の Zn(LMM) スペクトルに差が認められなかつたので、本図には相対湿度 80% での結果のみを示した。

めつきままの供試材を 50°C、相対湿度 98% の条件下で 20 日間保持した場合には、全面に白錆を生成する。この白錆の X 線回折結果から、 $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および ZnO が同定されたので、同条件下で保持した供試材の Zn(LMM) スペクトルと本結果とを対応させて ZnO の結合エネルギー値を決定した。

Fig. 6 から明らかなように、相対湿度 98% の条件下で生成された黒変皮膜の Zn(LMM) スペクトルは、大気暴露 3 か月で生成された黒変皮膜のそれと類似し、



a) Heated for 24 h under reduced pressure of 10^{-2} Torr at 300°C

b) Heated for 24 h in air at 300°C

(Sputtering rate: 100 Å/min as SiO_2)

Fig. 7. Effects of heating on Zn (LMM) Auger spectrum of the coating surface with black patina after 20 days of acceleration test.

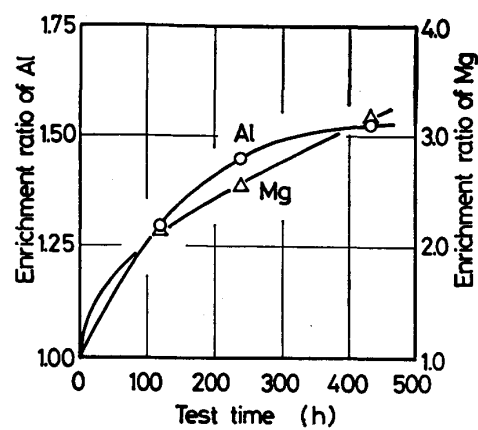
原子比 1:1 の ZnO の結合エネルギー値近傍にそのピークが存在する。

これに対して、コイル保管時と類似した相対湿度 80% の条件下で生成された黒変皮膜の Zn(LMM) スペクトルの ZnO に相当する結合エネルギー値は、原子比 1:1 の結合エネルギー値よりも約 2.5 eV ほど金属 Zn 側にシフトしている。さらに、Fig. 7 に示したように、この黒変皮膜を大気中および減圧 (10^{-2} Torr) 下で 300°C 、24 h 加熱しても、 ZnO に相当した結合エネルギー値が原子比 1:1 の ZnO の結合エネルギー値より金属 Zn 側にシフトした状態を維持していることから、コイル保管時に生成される黒変皮膜中の ZnO は酸素欠乏型の非化学量論的な酸化物であると推定される。そして、大気暴露時に生成される黒変皮膜は、化学量論的な ZnO と酸素欠乏型の非化学量論的な ZnO とが混在した形態になっていると考えられる。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、相対湿度 98% の条件下では、大気暴露の場合と同様、表面の光沢が低下するのが特徴である。

4. 考察

4.1 黒変時におけるめつき層中の Al および Mg の挙動

SAM 分析および TEM 観察結果から、黒変皮膜の下層に Al の濃化した皮膜が確認されたので、黒変促進試験中の Al、Mg の濃化挙動を XRF にて測定した。



$$\text{Enrichment ratio} = \frac{\text{Intensity (by XRF) at each time}}{\text{Intensity of just after chromating}}$$

Fig. 8. Enrichment of Al and Mg to the coating surface during acceleration test.

Fig. 8 は、クロメート処理直後のめつき層中の Al、Mg の XRF 強度をそれぞれ 1 とし、促進試験に伴う XRF 強度の変化を調べた結果である。黒変の進行に対応してめつき層中の 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。黒変皮膜が厚い箇所は、Al、Zn を主体とした酸化物から成る下層皮膜も厚く成長しているという前述の結果を考え併せると、めつき層中の Al は時間とともに表面へ拡散し、かつ酸化されて、下層皮膜を生成、成長させると思われる。そして、このような Al の優先酸化は、酸素欠乏型の非化学量論的な ZnO の成長を促進すると推定される。また、Mg の金属化学的特性を考えると、Mg も Al と同様の濃化挙動をとるものと考えられる。

4.2 黒変化機構

これまでの検討結果を総合すると、4%Al-0.1%Mg-Zn 合金めつき鋼板の黒変のメカニズムは、Fig. 9 のようにまとめることができる。

めつき後の表面には、めつき凝固時の選択酸化によって、Al、Mg が酸化物として濃化しているが、ふつ化物を添加したクロメート処理によりこの酸化物は溶解、除去される。そして、活性化されためつき表面に形成されたクロメート皮膜により、めつき表面は酸素の供給が抑制された状態となり¹¹⁾、表層の Zn の酸化速度は小さくなる。他方、めつき層中の Al、Mg はめつき表層へ拡散し、めつき最外層に生成された ZnO を酸素欠乏型の酸化物へと変化させることにより優先酸化して、 ZnO_{1-x} と Cr_2O_3 との複合酸化物より成る黒変皮膜を生成、成長させる。したがって、 β -Zn 相に比べて Al、Mg 濃度の高い Al-rich 相の方が黒変皮膜の成長速度

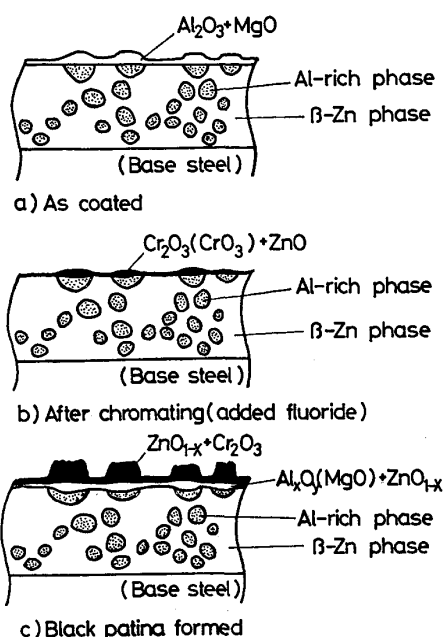


Fig. 9. Formation of black patina on 4%Al-0.1%Mg-Zn alloy coatings.

が大きくなると考えられる。これに対して、めつきままの鋼板の場合には、溶融めつき時に Al, Mg の酸化物が厚く形成され、かつめつき表面へ酸素が十分に供給されるので、酸素欠乏型の非化学量論的な ZnO が形成され難くなり、その結果、めつき層自身が黒変し難くなると推定される。

5. 結 言

Al 含有量 13% 以下の Zn-Al 系合金めつき鋼板、おもに 4%Al-0.1%Mg-Zn 合金めつき鋼板のコイル保管時に発生する黒変現象について検討し、次の結果を得た。

1) クロメート処理後黒変させた 4%Al-0.1%Mg-Zn 合金めつき鋼板には、Al-rich 相、 β -Zn 相を問わず二層構造を有した特徴的な皮膜が形成される。石筍状の上層皮膜は Zn と Cr を主体とした非晶質な酸化物であり、この皮膜が黒変の直接の原因となっている。また、微細粒状の下層皮膜は Al と Zn を主体とした酸

化物である。

2) β -Zn 相に比べて Al-rich 相は著しく黒変化速度が大きいが、これは両相の黒変皮膜の成長速度の差に起因している。たとえば、めつき表面全体が紺色に変色した時点での Al-rich 相上の黒変皮膜の厚さは、 β -Zn 相上のその約 4 倍である。

3) めつきままの 4%Al-Zn 合金めつき鋼板にも薄い黒変皮膜が形成されることおよび Zn(LMM) オージェスペクトルの検討結果から、黒変皮膜が酸素欠乏型の非晶質な ZnO であることが示唆された。

4) ふつ化物を添加したクロメート処理は、Zn-Al 系合金めつき鋼板の黒変化感受性を著しく高くする。これは、めつき表面に濃化した Al, Mg の酸化物層を溶解、除去してめつき層中の Al, Mg の表面への拡散、再濃化を促進することと、形成されたクロメート皮膜がめつき表面への酸素の供給を抑制することにより、酸素欠乏型の ZnO を生成しやすくするものと考えられた。

文 献

- 1) J. B. HORTON: Corrosion Control by Coatings (1979), p. 59 [Science Press]
- 2) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操: 金属表面処理技術, 33 (1982), p. 516
- 3) ILZRO: (International Lead and Zinc Research Organization) 鉛と亜鉛, 106 (1982), p. 1
- 4) 田野和広, 樋口征順: 製鉄研究, 315 (1984), p. 34
- 5) 内田和子, 興石謙二, 片山喜一郎, 出口武典, 公文史城: 鉄と鋼, 70 (1984), S 465
- 6) 渡辺 孝, 垂水英一, 寺前 章: 金属表面技術協会第 50 回金属表面技術学術講演大会要旨集 (1974), p. 64
- 7) 前田重義, 浅井恒敏, 田野和広: 金属表面技術協会第 69 回金属表面技術学術講演大会要旨集 (1984), p. 70
- 8) 片山喜一郎, 内田和子, 石田英明, 広瀬祐輔: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1056
- 9) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 148 [McGraw-hill Book Co.]
- 10) 広瀬祐輔, 内田幸夫, 藤田 充, 住谷次郎: 鉄と鋼, 70 (1984), S 482
- 11) 内田和子, 興石謙二, 石田英明, 公文史城, 出口武典, 片山喜一郎: 日新製鋼技報, 51 (1984), p. 29