

# コバルト塩水溶液噴霧による溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板の黒変化抑制機構

甲田 満\*・内田 幸夫\*<sup>2</sup>・鈴木 勝\*<sup>3</sup>  
 出口 武典\*<sup>2</sup>・広瀬 祐輔\*

## Inhibition Mechanism of Black Patina Development on a Hot Dip Zn-Al Alloy Coated Steel Sheet by Spraying Aqueous Solution of Co Salt

Mitsuru KODA, Yukio UCHIDA, Masaru SUZUKI  
 Takenori DEGUCHI and Yusuke HIROSE

### Synopsis :

An inhibition mechanism of the black patina development on the surface of 4% Al-0.1% Mg-Zn alloy coated steel sheet by spraying aqueous solution of Co salt was investigated with various surface analytical methods.

Without Co treatment, the coating surface rapidly changed its color into black in a high temperature and high humidity environment. This phenomenon was due to the formation of thick oxide film which composed of Zn, Cr and Al. The blackening of the coating surface was effectively retarded by spraying aqueous solution of Co salt onto the molten coating surface just after hot dipping.

On the Co treated coating surface, a large number of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  deposits, of which structure was identified with HEED, were observed in TEM image and in IMA ion image. The thickness of this Co oxide was 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  as determined by a direct TEM observation of the ultramicrotomed cross section of the coating layer. SAM and ESCA depth-profiles showed that Co oxide retarded oxidation of the coating surface. This effect of Co oxide was attributed to cathodic inhibitive action or stable zinc hydroxide forming ability of Co ion which was eluted into the condensed water on the coating surface.

**Key words :** Zn-Al alloy coated steel ; black patina ; inhibition ; Co salt ; spraying ; surface analyses.

## 1. 緒 言

近年、種々の Al 含有率の溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板が製品化されているが、これらの鋼板はいずれもスタック状態で保管された場合や屋外で使用された場合に、比較的短期間で黒変化しやすいという欠点を有する<sup>1)~3)</sup>。著者らは従来よりこの黒変化現象が、湿潤環境下においてめっき表面に生成する、酸素欠乏型の ZnO によることを明らかにしてきた<sup>3)</sup>。また、この黒変化現象の抑制には Co, Ni, Fe 等の水溶性金属塩の水溶液を、めっき直後の溶融状態のめっき表面に噴霧処理することが有効であり、特に Co の効果が著しいことを見出している<sup>4)</sup>。しかし、噴霧処理によりめっき表面に析出する Co 等の金属元素の量が極めて少ないため、その析出形

態および析出物による黒変化抑制の機構等について明らかにすることはできなかった。

本報においては、4% Al-Zn めっき鋼板表面における Co の析出形態について、種々の表面分析法を用いて解析した結果を報告するとともに、Co 塩水溶液噴霧による黒変化抑制機構について検討した結果をあわせて報告する。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 供試材

板厚 0.4 mm の低炭素鋼を原板として、無酸化炉方式の営業生産ラインで製造した 4% Al-0.1% Mg-Zn めっき鋼板を 80×250 mm に切り出し、これを大気中で上記と同組成めっき浴(浴温 : 470°C)に 5~10 s 浸漬した後、

昭和 63 年 3 月本会講演大会にて発表 平成元年 6 月 21 日受付 (Received June 21, 1989)

\* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

\*<sup>2</sup> 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

\*<sup>3</sup> 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (現 : 日新製鋼(株)研究管理部) (Steel R & D Laboratories, Now R & D Dept. Nisshin Steel Co., Ltd.)

以下に記す水溶液噴霧処理およびクロメート処理を施して供試材を作成した。なお、いずれのめっき浴ともめっき性向上のために微量 (0.01~0.02%) のミッシュメタルを添加している。

## 2.2 水溶液噴霧処理

スプレーガンを用いて、凝固直前のめっき表面に Co, Ni または Fe の硝酸塩の水溶液 (金属濃度 2~20 g/l) を噴霧した。噴霧条件は圧縮空気圧: 1~2 kg/cm<sup>2</sup>, 距離: 20 cm, 時間: 5 s である。なお、各金属塩の析出量は、水溶液の濃度および噴霧量を変化させて調節した。

## 2.3 クロメート処理

クロメート処理は、Cr<sup>3+</sup> を少量含有するエッチング抑制タイプのクロメート処理液 (CrO<sub>3</sub>: 20 g/l, 30°C) を用いて行い、クロム付着量を 20~30 mg/m<sup>2</sup> 程度に調整した。

## 2.4 黒変化促進試験

黒変化促進試験は、未結露状態のコイル保管時をシミュレートした 50°C, 相対湿度 (R.H.) 60% の恒温恒湿槽を用いて行った (Humidity Cabinet Test: HCT)<sup>3)</sup>。黒変化の程度は、めっき表面の明度 (L 値) を分光光度計で測定して評価した。

## 2.5 表面分析

めっき層の表層構造の解析は、走査型オージェ電子分析装置 (SAM), X線光電子分析装置 (ESCA), 二次イオン質量分析装置 (IMA) および分析電子顕微鏡 (AEM) を用いて行った。各装置の分析条件を以下に示す。なお、電子顕微鏡観察は、飽和の昇コウ (HgCl<sub>2</sub>) 溶液を用いて剝離しためっき層の表面酸化皮膜、および超マイクロトーム (日製産業-ULTRACUT N) を用いて作成しためっき層断面の超薄切片について、それぞれ行った。なお、超薄切片試料の作成法の詳細は前報<sup>3)</sup> に記述している。

(SAM) PHI-610, 5 kV-4 μA, 10<sup>-9</sup> Torr

(ESCA) PHI-5100, Al: 15 kV-20 mA, 10<sup>-9</sup> Torr

(IMA) 日立 IMA-3, Ga<sup>+</sup>: 17 kV-0.1 nA, 5 × 10<sup>-8</sup> Torr

(AEM) 日立 H-700 H, 200 kV, カメラ長: 1000 mm

## 2.6 熱分析

めっき表面における硝酸塩の熱分解過程を推定するために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を参照試料として硝酸 Co の熱重量 (T.G.)-示差熱 (D.T.A.) 分析を行った。

# 3. 実験結果

## 3.1 黒変化現象に及ぼす金属塩水溶液噴霧の効果

Fig. 1 に各種金属の硝酸塩水溶液噴霧処理を施した

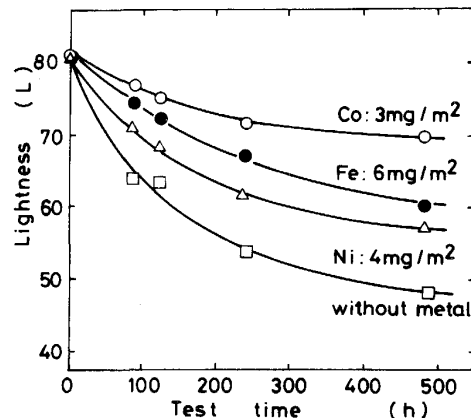


Fig. 1. Changes in the lightness of the coating surface treated by various nitrate solutions in a humidity cabinet test. The weights of deposited oxides (as metal) are indicated.

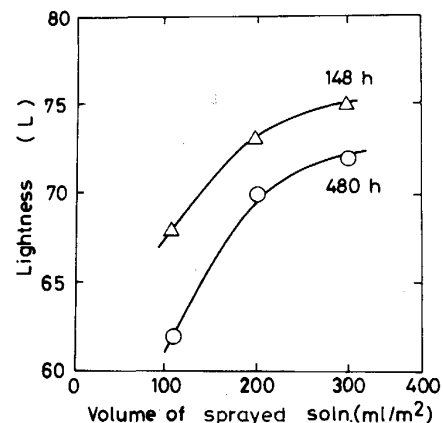


Fig. 2. Relationship between the lightness of Co treated coating surface after 148 and 480 h of a humidity cabinet test and volume of sprayed Co salt solution.

供試材について、黒変化促進試験に伴うめっき表面の明度 (L 値) の変化を示す。なお、図中には各金属元素の析出量もあわせて示してある。いずれの金属塩水溶液を噴霧した場合にも、めっき表面の L 値は試験時間とともに減少するが、金属塩無添加のりん酸塩水溶液を噴霧したものと比較してその減少の程度は少ない。すなわち、本処理はめっき表面の黒変化抑制に対して効果を有するといえる。L 値の減少の程度は Ni < Fe < Co の順に大きくなり、Co 塩の使用が最も有効であった。

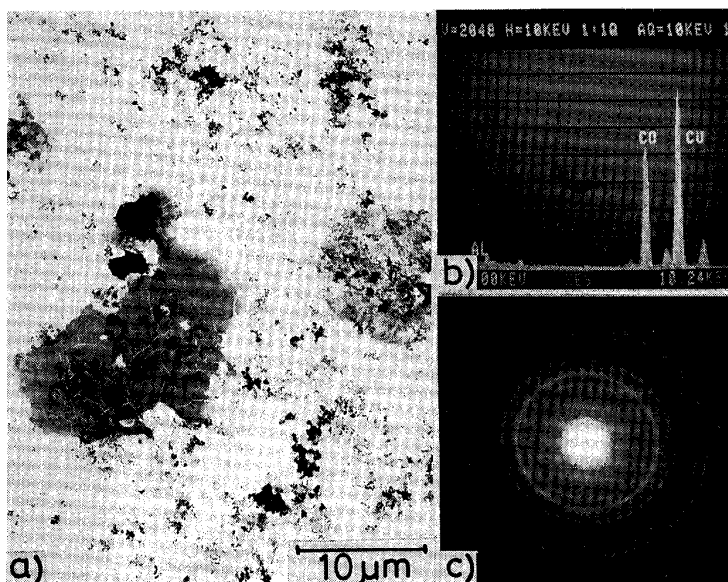
Fig. 2 に Co 塩水溶液の噴霧量と、促進試験 148 h および 480 h 後のめっき表面の L 値との関係を示す。試験前の L 値は約 80 であり、促進試験による L 値の減少量 (黒変化の程度) は試験時間が長いほど大きい。しかも、L 値の減少量はいずれの試験時間においても噴

霧量の増加と共に低下しており、Co 析出量の増大とともに黒変化抑制効果が増大することがわかる。

3.2 めっき層表面に析出した Co の構造

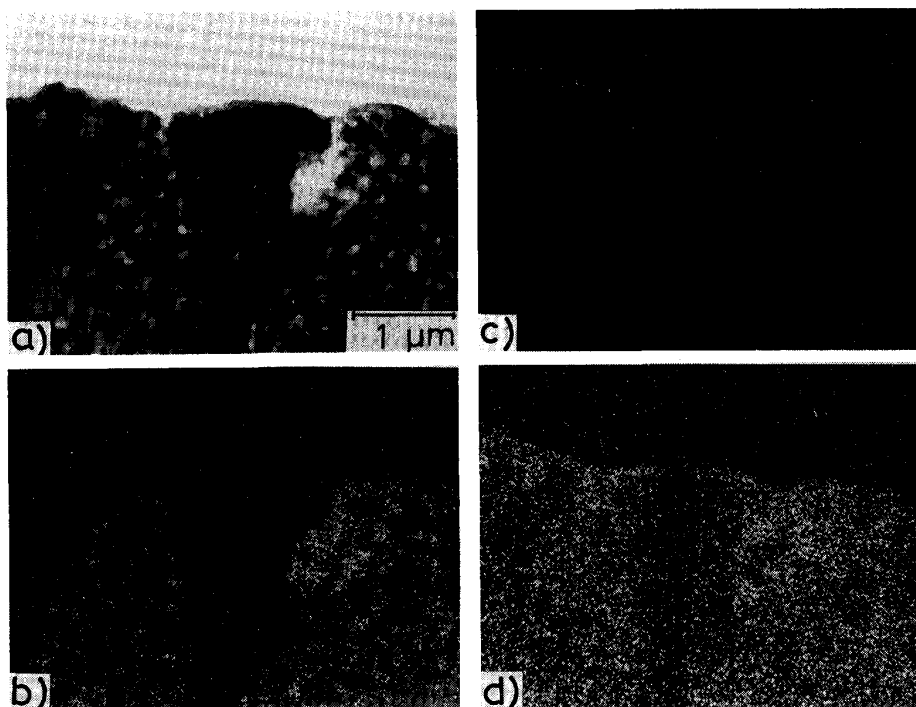
Co 塩水溶液噴霧処理後の供試材表面より剝離した酸化皮膜を透過電子顕微鏡 (TEM) 観察すると、酸化皮膜中に直径が数~数十  $\mu\text{m}$  の黒色斑点が無数に分布していることが確認された。Photo. 1a) にこの黒色斑点の

例を示す。写真中段の左右それぞれに直径約  $10\ \mu\text{m}$  の斑点状のものが観察される。Photo. 1b) に、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による斑点状の物質の分析結果を示す。測定スペクトルより、この斑点状の物質の主成分が Co であることがわかる。なお、スペクトル中の Cu のピークは、試料を保持するのに使用した Cu メッシュに起因するものである。制限視野法により得ら



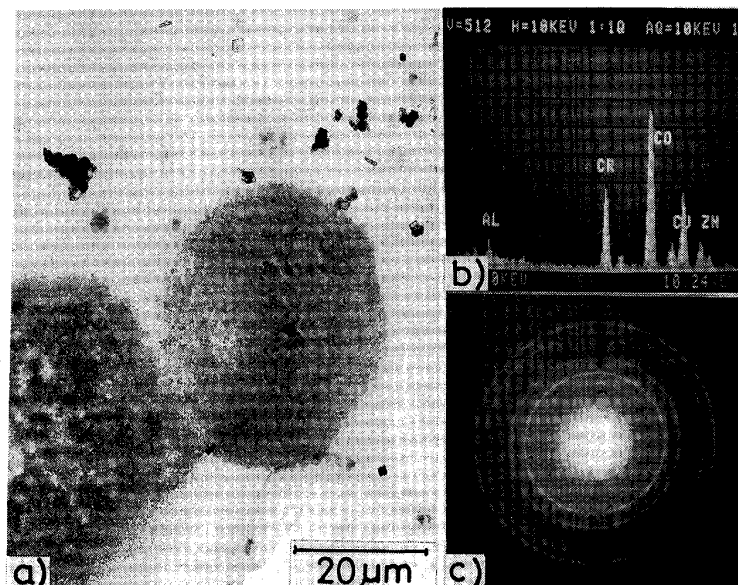
a) TEM image  
b) EDX spectrum  
c) HEED pattern

Photo. 1. TEM image, EDX spectrum and HEED pattern of the deposited Co oxide.



a) TEM image  
b) Al X ray image  
c) Co X ray image  
d) Zn X ray image

Photo. 2. Cross-sectional TEM image and characteristic X ray images of Co treated coating surface.



a) TEM image  
b) EDX spectrum  
c) HEED pattern

Photo. 3. TEM image, EDX spectrum and HEED pattern of the deposited Co oxide after a chromate treatment.

れた斑点状物質の電子回折 (HEED) パターン (Photo. 1c)) の格子定数および回折強度は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のそれと一致している。これらの測定結果より、斑点状の物質は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と考えてよい。なお、Co 酸化物に覆われていない部分は Al の濃化した極めて薄い酸化物であった<sup>5)</sup>。

Photo. 2 に上記と同じ供試材のめっき層表層部の断面の TEM 像および EDX による面分析結果を示す。めっき層は、Al-rich 層と  $\beta$ -Zn 層より構成されており、前者の中には微細な共晶組織が観察される。めっき表面には Co 酸化物層が析出しており、その厚さは 0.1  $\mu\text{m}$  程度である。

Photo. 3 にクロメート処理後の表面皮膜の TEM 観察結果を示す。水溶液噴霧処理により生成した斑点状の Co 酸化物 (写真中央より左下にかけて) は、クロメート処理後も残存しており、HEED パターン (Photo. 3c)) は処理の前後で変化しない。EDX では Co と Cr が検出されており (Photo. 3b)), Co 酸化物の上に非晶質のクロメート皮膜<sup>3)</sup>が析出したことがわかる。

3.3 促進試験によるめっき層表層構造の変化

Fig. 3 に Co 処理材の処理まま、クロメート処理後および促進試験 20 日後の表面について ESCA により測定した、Co の 2p 光電子スペクトルを示す。いずれの供試材についても、2p スペクトルのピーク位置は金属状態のそれではなく、酸化物のそれに対応している。

クロメート処理後の場合、ピーク強度はクロメート処理前のそれと同程度であり、めっき表面の析出した Co の量はクロメート処理によりあまり減少しないと考えてよい。促進試験後の試料の Co 酸化物の 2p ピークの強度は、試験前のそれよりもかなり小さくなっているが、

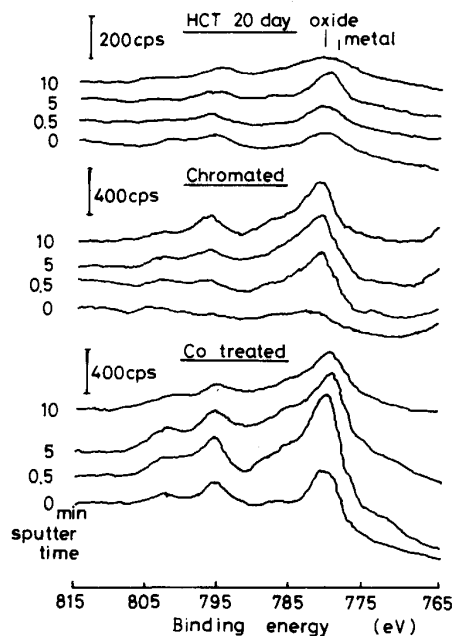


Fig. 3. Co 2p ESCA spectra of Co treated coating surface.

明らかに検出されており、促進試験後においても表面酸化物中に Co が酸化物として残存していることがわかる。

Photo. 4 に促進試験 20 日後の Co 処理材の表面について、IMA により観察した各種イオン像を示す。ここで、全イオン像は表面の形状、および各元素のイオン収率の差によるコントラストが重畳されたものであり、特定イオン像は各元素の表面における分布を示す。Co はめっき表面において、直径が数~数十  $\mu\text{m}$  の斑点状に分布しており、これは TEM の観察結果 (Photo. 1a)) とよく

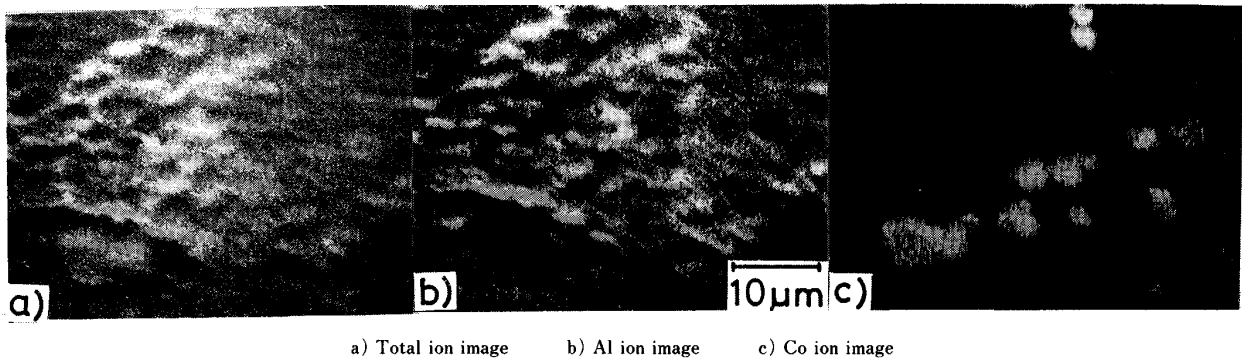


Photo. 4. IMA ion images of the Co treated coating surface after 20 days of a humidity cabinet test.

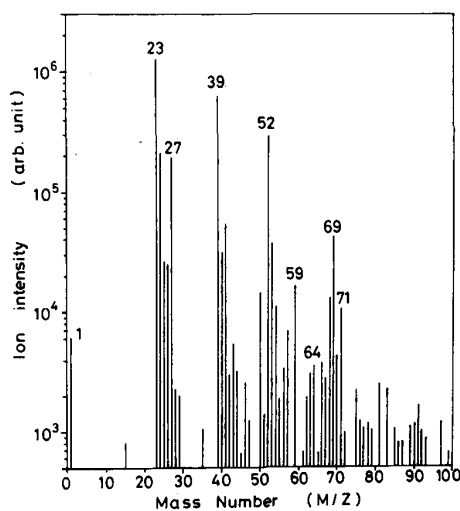


Fig. 4. Mass spectrum obtained from the area on the Co treated surface where spotty dispersed deposition of Co oxide was not observed.

一致している。Al はめっき層中に析出した Al-rich 相の形状に対応した形で分布している。

Photo. 4 の中で、Co 酸化物の検出されなかった領域について、IMA 点分析により測定した質量スペクトルを Fig. 4 に示す。スペクトル中にはめっき構成元素である  $^{27}\text{Al}$  および  $^{64}\text{Zn}$ 、めっき後処理に用いた  $^{52}\text{Cr}$ 、表面汚染に基づく  $^{23}\text{Na}$ 、 $^{39}\text{K}$  および一次イオン種である  $^{69}\text{Ga}$ 、 $^{71}\text{Ga}$  以外に本処理に用いた  $^{59}\text{Co}$  の微小なピークも観察される。この結果は、斑点状に分布する酸化物以外の領域においても、極微量の Co が存在することを示す。

クロメート処理後の場合、斑点状の Co 酸化物の存在しない領域で測定した質量スペクトル中では、 $^{59}\text{Co}$  のピークは極めて小さなものであり、上述の極微量の Co は促進試験の際に Co 酸化物より溶出したものと考えられる。

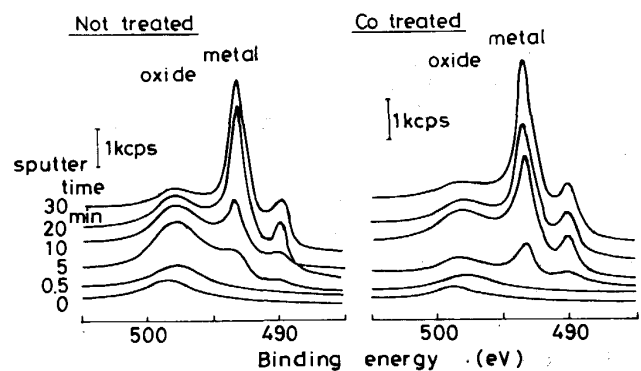


Fig. 5. Zn LMM Auger spectra of the coating surface with and without Co treatment after 20 days of a humidity cabinet test.

Fig. 5 に促進試験 20 日後の無処理材および Co 処理材の表面についての、ESCA による Zn-LMM オーギュピークの測定結果を示す。ここで、低結合エネルギー側のピークは金属状態の Zn に対応するものであり、高エネルギー側のそれは酸素欠乏型の ZnO に対応するものである<sup>3)</sup>。Co 処理材の場合、酸化物を示すピークが無処理材の場合に比べ、短時間の Ar イオンスパッタリングにより消失する。したがって、めっき表面全体の Zn 酸化物皮膜の厚さは、Co 処理材の方が無処理材のそれよりも薄いといえる。

Fig. 5 と同一の供試材について、SAM 点分析により測定した  $\beta$ -Zn 相の表面のデプスプロファイルを図 6 に示す。なお、スパッタ時間 0 min については測定を 2 度行っている。また、Co 処理材については、SEM 像では Co の認められない点を測定した結果である。O のオーギュピーク強度がほぼ消失するまでのスパッタ時間は、無処理材の場合には 6 min、Co 処理材では 2 min である。すなわち、促進試験 20 日後において、Co 処理材の表面酸化皮膜の厚さは、Co の分布していない場所においても、無処理材のその 3 分の 1 程度である。

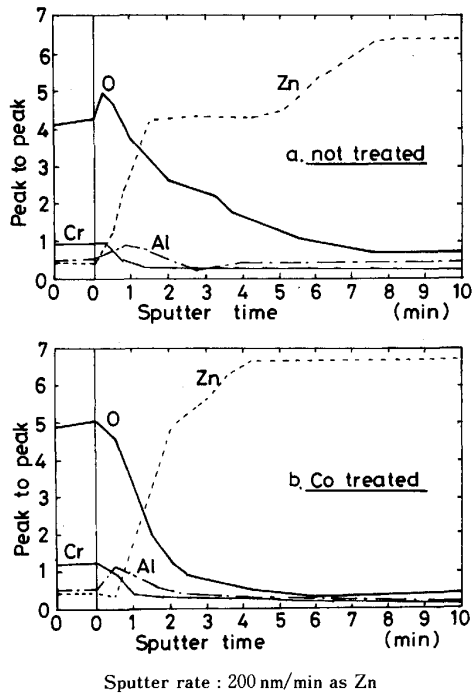


Fig. 6. SAM depth profiles of the coating surface of  $\beta$ -Zn phase after 20 days of a humidity cabinet test. Specimens are the same as Fig. 5. On Co treated specimen, measured area is where spotty dispersed deposition of Co oxide was not observed in SAM image.

促進試験 20 日後の Co 処理材の Al-rich 相について、Co 酸化物の存在しない領域および存在する領域それぞれについての SAM デプスプロファイルの結果を Fig. 7 に示す。Co 酸化物の存在しない領域の場合、同一条件下の  $\beta$ -Zn 相の表面 (Fig. 6b) と比較して厚い酸化皮膜が成長しており、かつ Al の著しい表面濃化が観察される (Fig. 7a)。Co 酸化物の存在する場合には、表面の酸化皮膜の成長、特に Al の表面濃化が著しく抑制されている (Fig. 7b)。

Photo. 5 に促進試験 20 日後の無処理材および Co 処理材のめっき層表層部 (Co の析出していない部分) の断面の TEM 像を示す。めっき表層に素地よりも薄い色調で観察される領域が酸化皮膜である。無処理材の場合には、Co 処理材の場合 (Fig. 7a に対応) と比較して、Al-rich 相上に酸化皮膜が厚く成長している。なお、これらの供試材の  $\beta$ -Zn 相上の表面酸化皮膜の厚さは両者とも極めて薄く、差違は Photo. 5 では判断できない。

#### 4. 考 察

##### 4.1 Co 酸化物のバリアー効果

本研究の結果では、Co 塩水溶液の噴霧処理によりめっき表面に、厚さ  $0.1 \mu\text{m}$  程度の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が全面均一

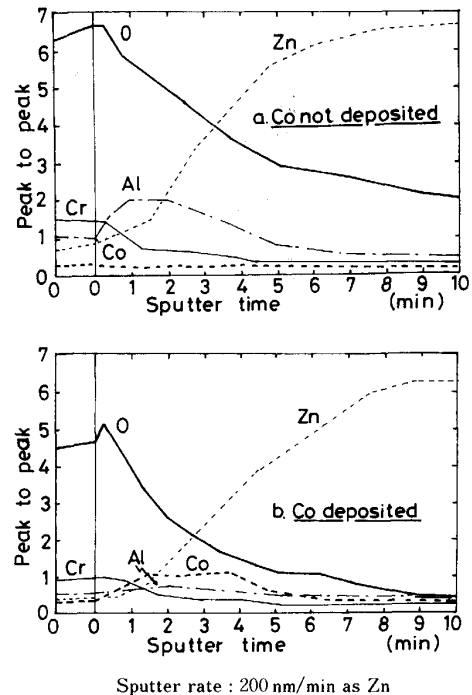
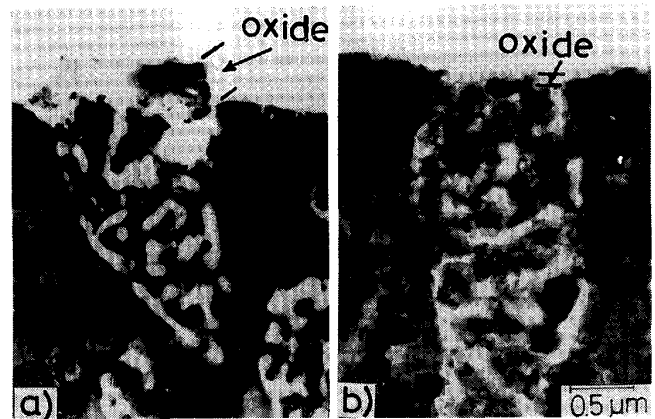


Fig. 7. SAM depth profiles of the Co treated coating surface of an Al-rich phase after 20 days of a humidity cabinet test.



a) Not treated b) Co treated

Photo. 5. Cross-sectional TEM images of the coating surface with and without Co treatment after 20 days of a humidity cabinet test. TEM images show the Al-rich phase of the coating.

ではなく、直径が数~数十  $\mu\text{m}$  の斑点状に析出することが確認された。これは、高温のめっき表面に水滴が接触した際に瞬時に水が蒸発し、引き続き硝酸 Co が熱分解することにより  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に変化したものである。

この熱分解挙動を確認するために行った硝酸 Co の熱分析結果を Fig. 8 に示す。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は単斜晶系の赤色結晶であるが、 $60^\circ\text{C}$  前後で結晶水に溶解し、さらに加熱すると結晶水を放出して紫色に変化し、

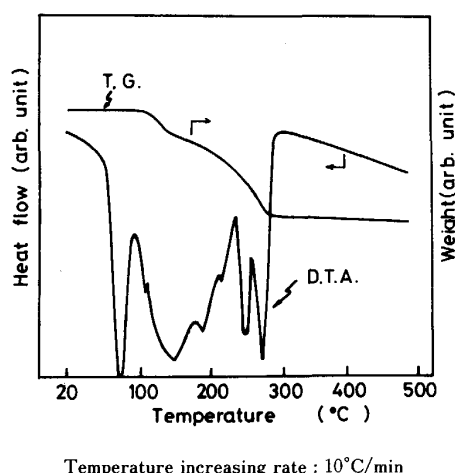


Fig. 8. Thermogravimetry (T.G.) and differential thermal analysis (D.T.A.) curves of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

250°C 前後で  $\text{NO}_2$  を放出して酸化物となる。D. T. A. 曲線には、これらの反応に対応する吸熱ピークが観察される。また、熱分解生成物は X 線回析により  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と同定された。したがって、同様なプロセスが、高温のめっき表面で起こっていると推定される。

本処理によりめっき表面に生成する Co 酸化物の存在は、それ自体でめっき層の酸化反応のバリアーとして作用していると考えられる。すなわち、Al-rich 相に関する Fig. 7 の分析結果は、Co 酸化物の存在が、易酸化性元素である Al の表面濃化を抑制し、酸化皮膜の成長を妨げることを示している。また、Co 塩水溶液の噴霧量、すなわち付着量（表面被覆率）の増大にともない黒変化抑制効果が増大する (Fig. 2) ことや、めっき表面全体として Zn の酸化が抑制される (Fig. 5) ことは、バリアー効果の観点より定性的に理解することが可能である。

しかし、Photo. 4 に示される Co 酸化物の表面被覆率を考えた時、抑制効果をバリアー効果のみで説明することは困難である。たとえば  $\beta$ -Zn 相領域についての SAM デプスプロファイルの結果 (Fig. 6) では、斑点状の Co 酸化物の存在しない領域においても酸化抑制効果が明らかである。また、 $\beta$ -Zn 相と比較して厚い酸化皮膜の成長する Al-rich 相<sup>3)</sup> の場合には、Co 酸化物の存在しない領域においても酸化抑制効果はさらに顕著である (Photo. 5)。したがって、Co 酸化物それ自体による単純なバリアー機構のみでは、黒変化抑制機構は説明されない。

#### 4.2 Co イオンの腐食抑制効果

噴霧処理を施しためっき表面において、Co は酸化物

として斑点状に分布しているが、その斑点部以外にも極微量の Co が存在することが IMA により検出されている (Fig. 4)。IMA 以外の分析法により検出されないことより、この Co 濃度は 1% 以下と推定されるが、この微量の Co の存在がめっき表面の黒変化抑制に寄与するものと考えられる。

Zn-Al 合金めっき鋼板の黒変化現象は、湿潤環境下におけるめっき層の酸化反応であり、湿式の腐食現象と捉えることが可能である。本研究で用いた加速試験の条件 (60% R. H.) 下では、供試材表面は吸着凝縮、化学凝縮等の現象により薄い水膜に覆われた状態となり、いわゆる「湿り大気腐食」が発生する<sup>6)</sup>。Co 酸化物は水に対して溶解度を有しており、その一部がこの水膜中に Co イオンとして溶出し、めっき層の腐食を抑制することが考えられる。

Zn めっきの表面における Co イオンの作用機構に関しては、従来より LEIDHEISER ら<sup>7)</sup> および岡田ら<sup>8)</sup> の研究がある。LEIDHEISER ら<sup>7)</sup> は、Zn めっき表面に存在する微量の Co イオンは、酸化皮膜内を移動する電子を捕獲し、カソード反応である水素発生反応を抑制するとのカソード・インヒビター説を提唱している。岡田ら<sup>8)</sup> は、腐食生成物の結晶構造に注目し、皮膜内電子伝導性の悪い水酸化 Zn を形成しやすい Co, Ni 等の金属元素が Zn めっきの耐食性を向上させると報告している。

いずれにしても、腐食環境下において流出する微量の Co イオンの存在が、めっき表面におけるカソード反応を抑制し、Zn の腐食（酸化）速度を減少させるために、外見上の黒変化現象の進行を遅延させるものと考えられる。なお、Co 酸化物の表面被覆率を考えると、酸化反応抑制効果は主として本節で述べたカソード反応抑制効果に帰因すると考えられる。

以上の検討結果を総合して、Co 塩の水溶液噴霧処理による Zn-Al 合金めっき鋼板の黒変化抑制機構を、モ

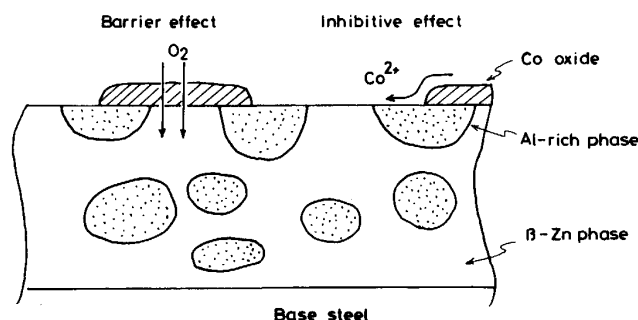


Fig. 9. A schematic model explaining inhibition mechanism of the black patina development on a Zn-Al alloy coating by Co oxide.

デル図として Fig. 9 に示す。

今回報告した方法は、熱分解反応を利用し、めっき表面に密着性良好な Co 酸化物層を形成するものである。Co 酸化物はそれ自体で酸化反応に対してバリアー効果を示すとともに腐食抑制効果を有する Co イオンの補給源として長期間作用するものと考えられる、

## 5. 結 言

Co 塩水溶液噴霧による 4% Al-Zn めっき鋼板の黒変抑制機構を検討し以下の結果が得られた。

1) 凝固直前のめっき表面に Co 塩水溶液を噴霧すると水滴の当たったところで熱分解反応が起こり、厚さ 0.1  $\mu\text{m}$  程度、直径が数~数十  $\mu\text{m}$  の斑点状の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が析出する。この Co 酸化物は、クロメート処理後もめっき表面に残存しており、以下に記す 2 とおりの機構により黒変現象を抑制するものと考えられる。

2) めっき表面に析出した Co 酸化物は、それ自体で

酸化反応のバリアーとして作用し、その直下のめっき層の酸化皮膜の成長、すなわち黒変を抑制する。

3) Co 酸化物はまた、湿潤環境下においてその一部が溶出し、腐食反応 (黒変) 抑制効果を有する Co イオンの補給源として作用するものと推定される。

## 文 献

- 1) 前田重義, 浅井恒敏, 田野和広: 金属表面技術協会第 69 回講演大会要旨集 (1984), p. 70
- 2) 内田和子, 奥石謙二, 石田英明, 公文史城, 出口武典, 片山喜一郎: 日新製鋼技報 (1984) 51, p. 29
- 3) 内田幸夫, 甲田満, 福居 康, 広瀬祐輔: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1013
- 4) 鈴木 勝, 竹内 武, 内田和子, 出口武典: 鉄と鋼, 72 (1986), S465
- 5) 広瀬祐輔, 石田英明, 伊藤武彦: 日新製鋼技報 (1976) 35, p. 35
- 6) 増子 昇: 防食技術, 30 (1981), p. 699
- 7) H. LEIDHEISER, Jr. and I. SUZUKI: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 242
- 8) H. OKADA, K. YAMAMOTO and I. ITO: Proc. International Congress on Metallic Corrosion (1972), p. 662