

討15 亜鉛系合金めっき鋼板の防食機構に関する一考察

新日本製鉄 基礎研究所 ○岡 駿二・朝野 秀次郎

高杉 政志・山本 一雄

1. はじめに

亜鉛めっき鋼板は、建材、電気機器、鋼製家具、厨房機器などの広い分野で、耐久耐食材料として使用されてきており、最近では自動車の防錆対策材料としても使用されはじめてきた。これらの用途分野では、当然のことながら商品の長寿命化のニーズがあり、特に自動車産業ではカナダコードで代表される防錆目標値を達成することが強く求められている。耐食性を向上するには亜鉛めっき量を増やすのが最も安易であるが、省資源的見地からは好ましい方法とはいえず、また自動車用途では、溶接性の点からめっき量の増加はできない。

このような背景下、合金亜鉛めっき化による耐食性の向上、溶接性の改善が検討され、熔融 Zn-Al 合金めっき、熔融 Zn-Mg 合金めっき、合金化熔融 Zn-Fe めっき、合金化電気 Zn-Fe めっき、電気 Zn-Fe 合金めっき、電気 Zn-Ni 合金めっき、電気 Zn-Ni-Co 合金めっき、電気 Zn-Co 複合めっき、電気 Zn-Al 複合めっき、電気 Zn/Mn 2 層めっき、あるいはこれらを複層化した鋼板など多種の合金、複合めっき鋼板が提案され、一部のものは実用化されている。

これらの合金、複合めっきの防食機構についてはそれぞれの開発者らによって異った考え方が示されているが、本報では腐食生成物皮膜による防食という考え方で、これら合金めっき鋼板の防食機構を普遍的に説明することを試みた。

2. 従来提案されている防食機構

2-1. Zn-Ni 合金めっき

渋谷ら¹⁾は電気 Zn-Ni 合金めっきでは、腐食過程で Zn が優先的に腐食溶出する脱亜鉛現象がおこる。その結果、めっき層表面には金属状ニッケルが残り、その中に Zn の腐食生成物を取り込んだ形になった Ni 富化層が形成される。この富化層が一種の保護皮膜のように作用して、その下に残存するめっき層の溶出を抑えるとしている。

2-2. Zn-Co 複合めっき

有賀ら²⁾は Co を 1～3% 含有する Zn-Co-Mo 複合めっきの防食機構について次のように説明している。腐食の初期には Co, Mo が局部カソードとして働き、Zn の優先溶出がおこる。と同時に Co, Mo の近傍ではカソード反応に伴う pH の上昇がおこり、Co, Mo の水酸化物（塩水噴霧の場合は塩基性塩化 Co, Mo）皮膜が形成される。この皮膜は Co, Mo 局部カソードを分極するため Zn のアノード溶解反応が抑制され、耐食がよくなる。また、Co, Mo の水酸化物皮膜は Fe の腐食に対しても保護作用を示し、赤錆の発生を抑制する。

松藤ら³⁾も 0.3% Co, 0.05% Cr を含む Zn-Co-Cr 複合めっきの耐食性がすぐれている理由として、腐食生成物皮膜効果の可能性を述べている。

2-3. Zn-Al 複合めっき

吉原ら^{4),5)}はアルミニウム粉末を複合した Zn-Al めっきの防食機構について次のように説明している。めっき層表面に顔を出している Al は本来局部カソードとして働くはずであるが、Al の表面は電子伝導度の小さい酸化皮膜で覆われているために酸素還元反応が抑制され、それだけアノード反応である Zn の溶出速度が小さくなる。腐食生成物である Zn 酸化物は Zn が溶出した後に残った Al によっ

'82-A58

て表面に保護され、拡散抵抗が大きくなるのでさらに腐食を抑制することになる。

2-4. Zn/Mn 2層めっき

門ら⁶⁾は10g/m²のZnめっきの上に最大10g/m²のMnをめっきした2層電気めっき鋼板について検討し、Mnの腐食によって生成したMn₂O₄、MnCO₃、MnOOHなどの緻密な保護皮膜が重要な役割を果たしているとしている。

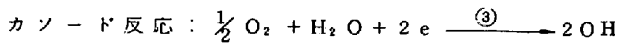
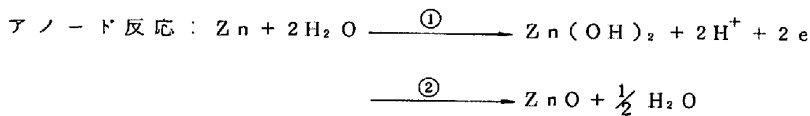
2-5. Zn-Fe合金めっき

加熱合金化処理したZn-Fe溶融めっき鋼板の使用実績は古いが、用途はほとんどが塗装用途である。したがって、その防食機構についても塗装した場合についての考察が主である。三吉ら⁷⁾は合金化溶融亜鉛めっき鋼板の塗装後耐食性について考察し、Feを含むZnの腐食生成物が保護皮膜を形成する効果と、表面凹凸が大きいための見掛け表面積当りの実表面積が大きく、同一量の腐食反応で侵食される見掛け表面積が小さくて済むことを理由にあげている。また、Feを含むZnの腐食生成物から成る保護皮膜はZn単独の腐食生成物から成る皮膜に比べて緻密で、保護作用が強いといわれている。^{8), 9), 10)}

3. 実験内容

以上のように腐食生成物が合金めっきの耐食性に寄与しているという考え方は多くの研究者に受け入れられているが、腐食生成物皮膜が何故耐食性に効果があるのかについては必ずしも十分に説明されていない。

Znの腐食反応は次のように表わされる。

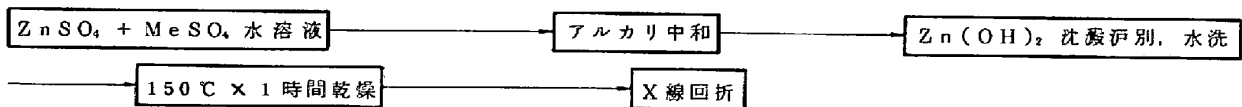


Zn(OH)₂は電気伝導度が小さいので、この皮膜がZnの表面に形成されると、Zn表面での酸素還元反応③を抑制するといわれている。しかし、Zn単独めっきの場合にはZn(OH)₂は②の反応でn型半導体であるZnOに変化するので、酸素還元反応抑制効果は小さい。岡田ら¹¹⁾はZnの擬似さびを用い、Zn(OH)₂中にある種の元素を添加すると②の反応が抑制されることを見出している。②の反応が抑制されればZn(OH)₂皮膜により③の反応が抑制されるので、その対応反応としての①の反応、すなわち腐食が抑制されることになる。

そこで現在提案されている各種合金めっきについて、擬似さび法とめっき鋼板の塩水噴霧試験によってZn(OH)₂皮膜の安定化効果をしらべた。

3-1. 擬似さびによるZn(OH)₂安定化元素の検討

岡田ら¹¹⁾の方法に従い、下記のプロシートでFe, Al, Mg, Ni, Co, Mnを添加した擬似さびをつくり、X線回折でZn(OH)₂, ZnOの同定を行なった。



結果は表1に示すとおりで、Al, Mg, Ni, Co, Mnを添加した擬似さびはZn(OH)₂から成っており、Zn単独の擬似さびがZnOになっているのと比較するとZn(OH)₂を安定化させる効果があること

がわかる。FeはZn(OH)₂安定化効果が見られなかった。

表1 擬似さびによる

Zn(OH)₂安定化元素

擬似 添加 元素	擬似さび	
	Zn(OH) ₂	ZnO
-	-	+
Fe	-	+
Al	+	-
Mg	+	-
Ni	+	-
Co	+	-
Mn	+	+

+ : 存在する - : 存在しない

表2 供試めっき鋼板

めっき種類	めっき量 g/m ²	合金%	めっき法
Zn	20		電気
Zn	90		熔融
Zn-Fe	45	10	"
Zn-Fe-Mg	45	10-0.4	"
Zn-Al	100	5.5	"
Zn-Al-Mg	100	4-0.3	"
Zn-Ni	20	13	電気
Zn-Ni-Co	20	13-0.3	"
Zn-Mn	20	4	真空

3-2. 合金めっき鋼板の塩水噴霧試験後の腐食生成物

表2に示す市販および試作のZnめっき鋼板、Zn合金めっき鋼板を塩水噴霧試験し、48時間後、72時間後の腐食生成物をX線回折により調べた。また腐食速度を測定した。

表3 塩水噴霧試験で生成した腐食生成物

めっき鋼板		Zn	Zn	Zn-Fe	Zn-Fe-Mg	Zn-Al	Zn-Al-Mg	Zn-Ni	Zn-Ni-Co	Zn-Mn
		電気	熔融						電気	真空
腐食生成物	48時間	ZnCl ₂ ・4Zn(OH) ₂	+	+	+	+	+	+	+	+
		ZnO	+	+	+	-	-	-	-	±
	72時間	ZnCl ₂ ・4Zn(OH) ₂	+	+	+	+	+	+	+	+
		ZnO	+	+	+	±	-	-	±~-	±~-
腐食減量 (g/m ² ・hr)		1.01	1.12	0.59	0.55	0.05	0.23	0.21	0.18	0.60

+存在する ±少し存在する -存在しない

結果を表3に示す。擬似さびでZn(OH)₂安定化効果の見られたAl, Mg, Ni, Co, Mnを合金化したZn-Al, Zn-Al-Mg, Zn-Ni, Zn-Ni-Co, Zn-Mn合金めっきでは、塩水噴霧で生成するさびはほとんどZnCl₂・4Zn(OH)₂で、ZnOへ変りにくいことが認められた。Zn-Fe合金めっきは擬似さびからも予想された通り、48時間後ですでにZnOの回折が顕著に認められており、Zn(OH)₂の安定化効果はない。しかしこれに少量のMgを添加したものは72時間でもZnOの存在はわずかで、MgによるZn(OH)₂の安定化効果があらわれている。

塩水噴霧試験での腐食減量を表3に併せて示したが、Zn(OH)₂安定化効果のあった合金めっきの腐食減量はZnめっきに比べ小さくなっている。しかしZn(OH)₂安定化効果のないZn-Fe合金めっきや安定化効果の小さいZn-Mn合金めっきの腐食減量もZnめっきの1/2程度になっている。

4. 考 察

疑似さび実験で $Zn(OH)_2$ が ZnO に変化するのを抑制する効果のある元素があることが知られていたが、それらの元素を実際に合金化しためっき鋼板をつくり、それを塩水噴霧試験したところ、生成したさびは $Zn(OH)_2$ であることがわかった。(Znめっきでは ZnO)

現在各社で開発実用化がすすめられている Zn-Ni 系, Zn-Co 系, Zn-Al 系, Zn-Mg 系合金めっき鋼板は丁度これに合致している。したがって、これらの合金めっき鋼板では、腐食によって生成する腐食生成物が電子伝導度の小さい $Zn(OH)_2$ の安定な皮膜となり、これがめっき層を覆うため、カソード反応である酸素還元反応が抑制され、その結果として Zn の溶出反応すなわち腐食反応が抑制されるので耐食性がすぐれているものと推察される。

しかしこれだけでは Zn-Fe, Zn-Mn 合金めっきの耐食性を説明することは出来ない。 $Zn(OH)_2$ が脱水して生成する ZnO は n 型半導体で電気をよく通すが、 ZnO に他の金属酸化物が混ることによって ZnO の半導体的性質に変化が生じる。NiO, CoO, MnO, FeO などは P 型半導体であるのでこれらが ZnO に含まれることにより ZnO の電導度が低下してくることが予想される。また Al_2O_3 , MgO, Fe_2O_3 は絶縁物であり、これらが ZnO に含まれても ZnO の電導度が低下する。いずれにしても、Al, Mg, Ni, Co, Fe, Mn が含まれた ZnO は、通常の ZnO に比べると電導度が小さい。したがって合金めっきでは、腐食生成物がめっき表面を覆った場合、腐食生成物が ZnO の形態にまで進んでも、単純 Znめっきに比べると酸素還元反応が抑制され、したがって Zn の溶出すなわち腐食も抑制されることができると考えることができる。

すなわち、合金めっきの防食機構として、腐食の初期で生成した腐食生成物皮膜がめっき表面を覆うが、合金元素の役割で①腐食生成物が電導度の小さな $Zn(OH)_2$ リッチに保持されること、および/あるいは② ZnO の電導性が低下することの 2 つにより酸素還元反応が抑制されるという機構を考えることができる。

< 文 献 >

- 1) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 早川公毅, 野路功二, 鉄と鋼 66(1980)7, P771
- 2) 有賀慶司, 神田勝美: ibid P797
- 3) 松藤和雄, 安谷屋武志, 大村勝, 小川正浩: ibid P814
- 4) 吉原敬久, 木村肇, 原田俊一: ibid P779
- 5) 木村肇, 吉原敬久, 原田俊一: 川崎製鉄技報 12(1980)4, P65
- 6) 門智, 鮎沢三郎, 渡辺孝: 鉄と鋼 66(1980)7, P790
- 7) 三吉康彦, 吉田勝可, 生明忠雄, 金丸辰也, 門智: ibid P858
- 8) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二: ibid P807
- 9) 吉田勝可, 鈴木章平, 北島之夫: 金属表面技術 21(1970)8, P430
- 10) 大村勝, 安谷屋武志, 渡辺勉: 鉄と鋼 67(1981)S331
- 11) H Okada, K Yamamoto, I Ito: Proceeding International Congress on Metallic Corrosion (1972) P275