

# 討16

## 高耐食性Ni-Zn合金電気めっき鋼板

住友金属工業㈱ 中央技術研究所 ◦ 渋谷敦義 栗本樹夫  
 西原 実 藤野允克  
 和歌山製鉄所 保母芳彦

### I 緒言

冬期の道路凍結防止のため多量の塩類が散布され、自動車車体の腐食が大きな問題となった。このため表面処理鋼板の使用量が増大し、さらに車体を十分に防食する高耐食性能を有する新しい表面処理鋼板の開発が要望されてきた。

電気めっき法による表面処理は、めっき前後で鋼板母材の機械的特性が変わらず、しかも片面めっきが行いやすいという特徴を有している。このような観点より、電気亜鉛めっき鋼板の耐食性向上を目標に、被膜厚さが薄くても高耐食性を有するめっき鋼板としてNi-Zn合金電気めっき鋼板の開発を行ってきた。Ni-Zn合金の電析は古くから知られているが、ここでは帯鋼に連続的にめっきを行うことを前提に、高電流密度下での析出挙動、析出Ni-Zn合金の腐食挙動、さらには表面処理鋼板としての耐食性能について報告する。

### II Ni-Zn合金の析出<sup>1)</sup>及めっき鋼板の製造<sup>2), 3)</sup>

硫酸ニッケル、硫酸亜鉛よりなる硫酸塩中で、めっき浴組成、温度、pHを変えて種々のニッケル含有量を有するNi-Zn合金を冷延鋼板上にめっきした。塩水噴霧試験による赤錆発生時間と被膜中ニッケル含有量との関係をFig. 1に示す。耐食性は被膜中ニッケル含有量に依存し、10~16%のニッケル含有量の領域で最も良好であり、純亜鉛の被膜の8~10倍程度すぐれている。この含有量を有するめっき外観は、白色で光沢を有して美しいものである。X線回折の測定では、含有量によらずNi-Zn合金の $\gamma$ 相が優先的に析出しており、10~16%の領域ではほぼ $\gamma$ 相単相より成っている。この領域より低い含有量では $\eta + \gamma$ 相、高い領域では $\gamma + \alpha$ 相の二相より成っている。

Fig. 2にめっき浴中の浴組成とめっき被膜中のニッケル含有量との関係を示す。高電流密度下でも $\gamma$ 相の優先析出は認められ、耐食性の良好な10~16%の領域では、浴組成変化に対して被膜組成の変

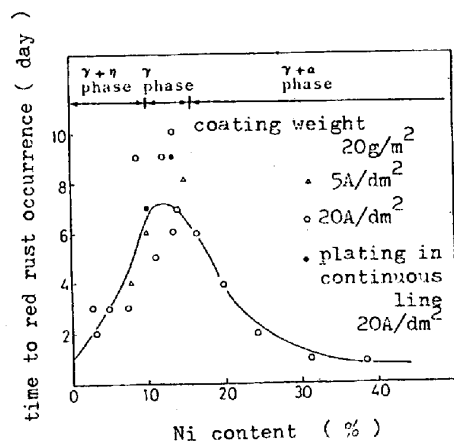


Fig. 1 Relation between the nickel content in the electrodeposited film and the corrosion resistance by the salt spray test

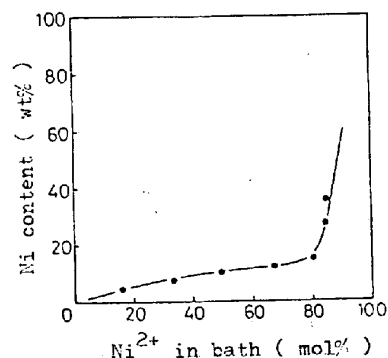


Fig. 2 Relation between the nickel concentration in the bath and the nickel content in the electrodeposited Ni-Zn alloy film. (20 A/dm<sup>2</sup>, 50°C, pH: 2.0 ~ 2.2)

化はすくなく、このNi-Zn合金めっきの系は高電流密度下でも最も耐食性のすぐれている $\gamma$ 相単相のめっき被膜が得やすい系である。実際の帯鋼への連続めっきでは、帯鋼の走行、めっき浴の流動などピーカーで行うめっきと異なる状況が考えられる。めっき浴の流動を制御出来るめっき実験の結果、適切なめっき浴中の $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 組成のもとで、走行する帯鋼に対して一定水準以上の流速を付与することにより、 $\gamma$ 相単相のめっき被膜が安定して得られ、連続めっきが出来る。Table. 1には実際のめっきラインで連続めっきを行った時のめっき被膜中のニッケル含有量の分布状況を示す。板巾及び、鋼板長手方向ともニッケル含有量12.0~13.4%で、 $\gamma$ 相からなる美しいめっき鋼板が得られた。現在めっき浴組成を一定に保持するため、不溶性陽極方式により、めっき鋼板の製造を行っており、めっき浴組成、めっき付着量及めっき被膜組成を蛍光X線分析により測定し、これらの測定値とめっき電流値及電流効率から金属イオン供給量を算出して管理を行っている。

Table 1 Ni content distribution of Ni-Zn alloy steel sheet (one side plating 20 g/m<sup>2</sup>)

coil No.	measured point				
	0*	1/4 L	1/2 L	3/4 L	L*
A	12.0	12.4	12.6	12.4	12.6
B	12.3	12.3	12.4	12.6	13.3
C	12.7	12.3	12.4	12.6	12.6
D	13.0	13.3	13.4	12.6	12.7
E	12.6	12.9	13.2	13.3	12.6
F	13.0	13.0	13.0	13.2	13.1
G	13.4	13.2	13.3	13.0	13.0

\* 5 cm inside from the edge

L : coil width

### III Ni-Zn合金電気めっき鋼板の腐食挙動

Ni-Zn合金めっき直後に5%の塩化ナトリウム中で測定した腐食電位をニッケル含有量との関係で、Fig. 3に示す。被膜中のニッケル含有量が多くなるにつれて腐食電位は貴になる。 $\gamma$ 相は鋼板より卑な電位を示す。 $\gamma + \alpha$ 相、 $\gamma + \eta$ 相の二相析出の被膜は、それぞれ被膜中に $\gamma$ 相と $\alpha$ 相、 $\gamma$ 相と $\eta$ 相との局部電池を形成し、より卑なものが溶解するので、 $\gamma$ 相単相の被膜より被膜としての溶解速度が大きく、 $\gamma$ 相単相のものが最も良好な耐食性を示すものと考えられる。 $\gamma + \eta$ 相の被膜は、 $\gamma$ 相と $\eta$ 相の組合せが $\gamma$ 相と $\alpha$ 相との組合せより、その電位差が小さく、しかも、 $\gamma$ 相が鋼板より卑であるので、 $\gamma + \alpha$ 相のめっき被膜より耐食性がすぐれているといえる。

$\gamma$ 相単相よりなるNi-Zn合金めっき鋼板の塩水噴霧試験による腐食過程での腐食電位変化を純亜鉛被膜と比較した結果をFig. 4に示す。亜鉛めっきは被膜が溶解し、赤錆が発生するとすぐに鉄の電位を示すが、合金めっきは、腐食が進むにつれて電位は貴な方向へ移行し、鋼板の電位に近づいて一定値

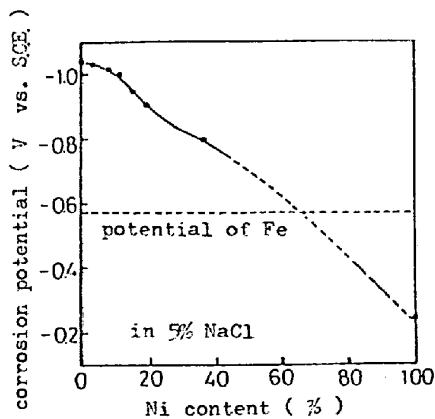


Fig. 3 Corrosion potential of the electro-deposited Ni-Zn alloy film in 5% NaCl solution

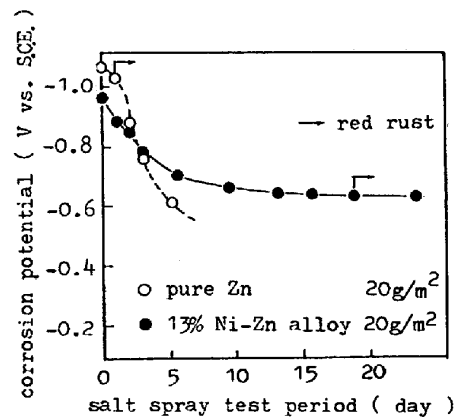


Fig. 4 Corrosion potential changes determined in 5% NaCl solution after the salt spray test

を示す。この電位変化は Fig. 5 に示した重量変化より求めた腐食速度の変化と対応している。腐食が始まると合金めっき上には白色を呈する水酸化亜鉛、炭酸亜鉛を含む亜鉛の化合物よりなる腐食生成物が生成し、腐食初期には亜鉛の優先的溶解が生じ、腐食の進行に伴い、めっき面が溶解しにくい表面に変化するという意味している。

これを確認するため、腐食試験後腐食生成物を除去し、その表面を ESCA により観察を行ない、その結果を Fig 6, Fig. 7 に示す。表面のニッケルは腐食前後ともいずれも金属状態で存在しているのに対し、亜鉛は除錆後の表面においてもほとんど酸化状態で存在していることが観察される。腐食過程においては亜鉛が優先的に溶出し、腐食生成物となり、めっき表面はこの腐食生成物を含む金属状ニッケルに富む状態に変化し、これが保護層のような役割をはたし、めっき被膜の溶解を抑制している。このように  $\gamma$  相単相よりなる Ni-Zn 合金めっき被膜は、電析めっき被膜の中で最も腐食速度が遅く、しかも腐食が進行するにつれて、腐食生成物を含む金属状ニッケル富化層が表面に形成されることにより優れた耐食性を示すものと考えられる。

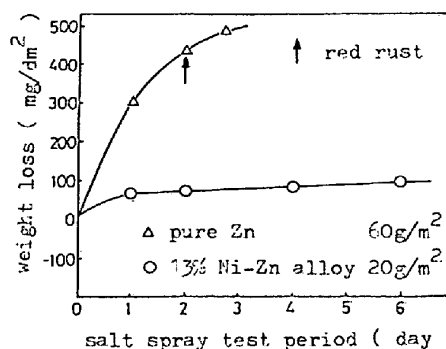


Fig. 5 Corrosion weight loss of electro-deposited  $\gamma$ -phase Ni-Zn alloy film after salt spray test

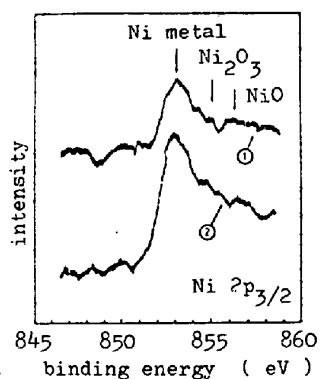


Fig. 6 State analysis of the nickel on the surface after removing the corrosion product by ESCA.

- 1 before the salt spray test (Ni content: 13.7%)
- 2 after removing the corrosion product (salt spray test: 48 hours)

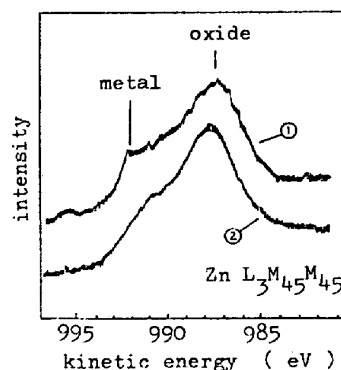


Fig. 7 State analysis of the zinc on the surface after removing the corrosion product by ESCA.

- 1 before the salt spray test (Ni content: 13.7%)
- 2 after removing the corrosion product (salt spray test: 48 hours)

#### IV Ni-Zn 合金電気めっき鋼板の耐食性

$\gamma$  相よりなる Ni-Zn 合金電気めっき鋼板 (SZ) の自動車用表面処理鋼板としての耐食性能をみるため電気亜鉛めっき鋼板 (EG), 合金化溶解亜鉛めっき鋼板 (GA), ジンクロメタル (ZM), 冷延鋼板 (CR) と比較して、評価した。

鋼板の板厚減少により、穴あきにつながる腐食という観点より、無塗装の場合の板厚減少を乾湿くり返し試験で測定した結果を Fig. 8 に示す。Ni-Zn 合金電気めっきは 20 g/m<sup>2</sup> の低付着量でも全面赤錆になる時間が最も遅い。冷延鋼板はただちに全面赤錆となり、その板厚減少速度が、めっき鋼板が全面赤錆が発生してからの速度とほぼ同じであるということより、無塗装の場合の穴あきにつながる時間は、めっき被膜の耐食性が良く、全面赤錆になる時間が遅いもの程、長くなるということになる。

電着塗装後の乾湿くり返し試験による結果を Fig. 9, Fig. 10 に示す。試験片はリン酸塩処理後冷延鋼板が塗膜厚さ  $20\mu\text{m}$  となる条件にてカチオン電着を行った。<sup>4)</sup>  
 Ni-Zn 合金電気めっき鋼板は、鉄素地に達する傷を入れた場合、その傷部からの腐食深さは、冷延鋼板の半分以下と小さく、めっき被膜の効果が認められる。傷部からの塗膜の剥離は冷延鋼板と同じであり、また傷のない部分でのブリストアの発生は少なく、同じ電気めっきの製品である電気亜鉛めっき鋼板とその挙動が異っている。ブリストアの発生がすくなく、しかも非常に細かいということは塗膜下でのめっき面の腐食が進行しにくいためである。

V 結言

自動車車体の防錆用に低付着量でも十分に鋼板を防食するめっき鋼板を目標に Ni-Zn 合金電気めっき鋼板の開発をすすめてきた。r 相よりなる Ni-Zn 合金めっき被膜が Ni-Zn 合金の中で最も良好な耐食性を有し、低付着量でも十分に鋼板を防食する。このめっき鋼板は塗装後の耐食性、さらにはここでは述べていないが、加工性<sup>5)</sup>、溶接性<sup>6)</sup>についても表面処理鋼板としての十分な基本的特性を有しており、新しいタイプのめっき鋼板として十分適用され得るものである。

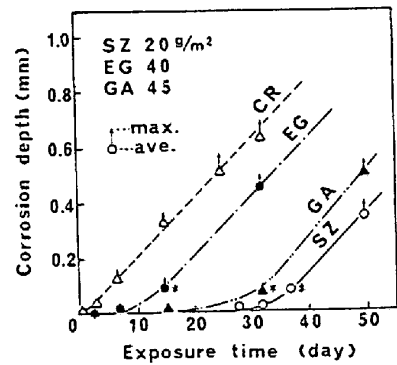


Fig. 8 Corrosion behavior of various plating steel sheets in Dry & Wet cycle test  
 \* totally red-rusted  
 1 cycle Dry ; 50°C 1 hr  
 Wet ; dipping in 35°C 5% NaCl soln. 1 hr

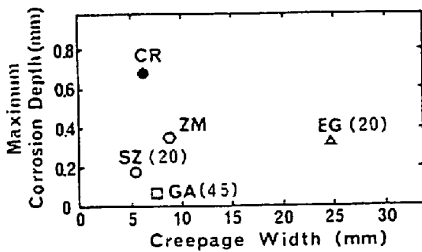


Fig. 9 Corrosion behavior at scribe line after 100 days Dry & Wet cycle test

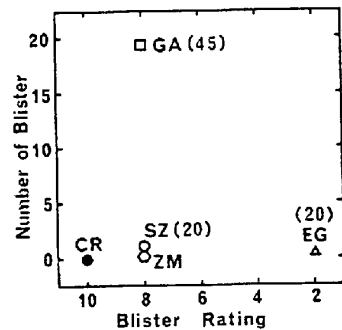


Fig. 10 Blister occurrence on cathodic film with no scribe after 100 days Dry & Wet cycle test  
 Blister Rating : according to ASTM D714-56

引用文献

- 1) 渋谷, 栗本, 是川, 野路: 鉄と鋼 66(1980) P 771
- 2) 保母, 中原, 柳川, 芝下, 渋谷, 栗本: 鉄と鋼 67(1981) S 975
- 3) 藤野, 松本, 渋谷, 中瀬, 西村, 小泉: 鉄と鋼 67(1981) S 978
- 4) 若野, 西原: 鉄と鋼 67(1981) S 974
- 5) 林, 坂根: 鉄と鋼 67(1981) S 976
- 6) 山内, 高, 川口: 鉄と鋼 (1981) S 977