

(442) 塩化物含有複合めっき

東京大学 工学部 ○鈴木一郎 和田素直

1. 緒言

亜鉛は大気中で鉄鋼に比べて早い期間に安定な腐食生成物層が表面を被覆するため、以後腐食速度はほぼ一定になる特性をもつ。安定な腐食生成物層を形成する化合物は水酸化物、塩基性塩が主体で、酸化物が含有される場合もある。酸化物を除いた腐食生成物は障壁として有効に働くとされている。腐食生成物中の塩基性塩は環境に存在する攻撃のイオンを構造因子として生成する。即ち、田園地域の清浄な大気中では塩基性炭酸塩が、また工業地帯のようなSO_x雰囲気では塩基性硫酸塩が、そして海洋雰囲気では塩基性塩化物が生成してくる。本研究の対象とする環境は海塩粒子や人工的に散布される塩によって作られるCl⁻雰囲気である。この環境条件を一部再現させた塩水噴霧試験を亜鉛および亜鉛合金めっきについて行うと、表面には必ず塩基性塩化物(4Zn(OH)₂・ZnCl₂)の生成がX線回折によって認められる。これらの結果は塩基性塩化物がCl⁻雰囲気中で安定な化合物であり、そして付着性が良いことを示している。また塩基性塩化物はFeitknecht¹⁾が報告しているように亜鉛の腐食生成物の変化過程における最終物質であり、自然環境ではある期間を経て徐々に生成してくる。本研究は、人工的に塩基性塩化物を鋼上に亜鉛と共析させる試みを行った。

2. 塩化物含有複合めっきの作成および腐食挙動

共析方法として、カソードとなる鋼板表面のpHが上昇する現象を利用する。わずかなpHの上昇によって4Zn(OH)₂・ZnCl₂が表面近傍で生成しやすい溶液を作成した。即ち、Fig. 1に示すpCl-pH図¹⁾に基づいて、Zn²⁺と4Zn(OH)₂・ZnCl₂の境界領域で沈殿が起こらない条件とコロイドが浮遊するpHとZnCl₂濃度の溶液を作成した。作成前にこの領域で生成するコロイドが微細な結晶性の4Zn(OH)₂・ZnCl₂からなることを確認した。1M ZnCl₂溶液ではpHを5.37(コロイド浮遊)と4.88、また5M ZnCl₂溶液ではpHを5.00(コロイド浮遊)と3.78に調整し、10mA/cm²以上の定電流で、複合めっきを行った。めっき表面は全般に白色を呈している。めっき表面に直接X線を照射した回折の結果から共析物は金属亜鉛と4Zn(OH)₂・ZnCl₂であることが確認された。Fig. 2に共析したZnに対する塩基性塩化物の相対強度とめっき液のpHおよび電流密度の関係を示す。pHが低いほど塩基性塩化物の析出量は増加する。塩基性塩化物の析出量は10wt%前後である。電流密度が小なるほど塩基性塩化物の析出量が大きくなる。Fig. 3にめっき試片を5% NaCl中に垂直に浸漬した試験における自然電位変化を示した。めっき量はZnに換算して3mg/cm²である。図中Aは塩基性塩化物のX線強度比が0.219の大なるめっきを、またBは0.148の小なるめっきを示す。電位挙動から、塩基性塩化物量が大きなるほど電位上昇の時期は遅れ、より耐食性となる。

参考文献

1) W. Feitknecht: CHEMISTRY AND INDUSTRY, 1102 (1959).

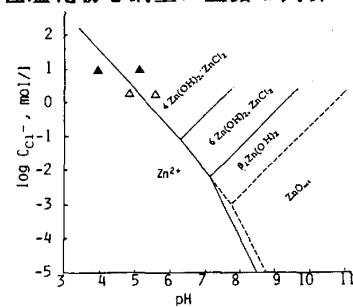


Fig. 1 pCl-pH Diagram

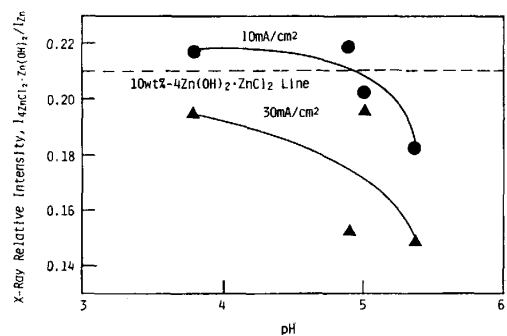


Fig. 2 Relationships between pH and Relative Intensity of basic zinc chloride

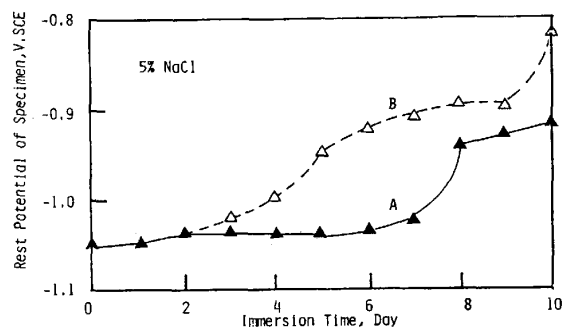


Fig. 3 Potential Behavior of Zinc-Chloride Composite Electroplated Steel in 5% NaCl.