

論 文

亜鉛-亜鉛塩化物複合電気めつき鋼板の特性

鈴木 一郎*・和田 素直*2

Properties of Zinc-Zinc Chloride Composite Electroplated Steel Sheets

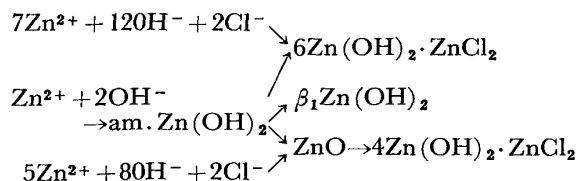
Ichiro SUZUKI and Sunao WADA

Synopsis:

Zinc-zinc chloride composite electroplated steel sheet was studied; the study was done since basic zinc chlorides are stable compounds in chloride environment. Zinc-zinc chloride composite layer was electro-deposited on steel in 3M ZnCl₂ bath, in which colloid of 4Zn(OH)₂·ZnCl₂ was suspended. The amount of codeposited colloid increased with bath temperature, whereas the crystal grain size, distribution and thickness of deposited metallic zinc became less uniform with increase in bath temperature and current density. The plating condition of 40°C-20A/dm² increased uniformity of zinc-zinc chloride composite layer and thereby enhanced its corrosion resistance.

1. 緒 言

亜鉛は自然大気中で鉄鋼に比べ早い時期に安定な腐食生成物層が表面を被覆するため、長期間にわたり腐食速度がほぼ一定になる特性をもつ。安定な腐食生成物層を構成する化合物は水酸化物、塩基性塩が主体で、酸化物も含有されている。酸化物以外の化合物は障壁として有効に働く。腐食生成物中の塩基性塩は環境に存在するガス、イオン等を源として生成する。特に金属に対して本来攻撃的である汚染因子を構造因子として生成する事実は興味深い。すなわち田園地域の清浄な大気環境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。これらの塩基性塩は FEITKNECHT¹⁾ が報告しているように、自然大気環境では腐食生成物の変化過程における最終物質であり、ある期間を経て徐々に生成してくる。以下に本研究で対象とする環境、すなわち海塩粒子や人工的に散布された塩によつて作られる Cl⁻ 環境における亜鉛の腐食生成物の変化過程¹⁾ を示す。



また Cl⁻ 環境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つき試片について行くと、表面には必ず塩基性塩化物 (4Zn(OH)₂·ZnCl₂) の生成が X 線回折により検出される²⁾³⁾。これらの結果は塩基性塩化物が塩水環境で安定であり、かつ付着性が良いことを示唆している。

本研究は Cl⁻ 環境で亜鉛上に生成する塩基性塩化物に注目して、塩基性塩化物のコロイドを人工的に金属亜鉛と共析させる複合めつきを試作し、作成条件がめつき層の耐食性に与える効果を調べて、最適の作成条件の検討を行った。

2. 実験方法および結果

2.1 複合めつき試片の作成

Cl⁻ 環境で亜鉛上に生成する塩基性塩は 4Zn(OH)₂·ZnCl₂ と 6Zn(OH)₂·ZnCl₂ の二種類が報告されてきた。前者は前述した塩水噴霧試験後のめつき試片上に X 線回折によつて同定されるように、その結晶構造および格子定数が ASTM カードに示されている。後者の 6Zn(OH)₂·ZnCl₂ については筆者の調べた範囲では ASTM カードの存在はない。しかし FEITKNECHT の論文¹⁾ に示されているように、そのスペクトルは前者のものとは異なり、ハローを示し、X 線的に非晶質な物質で

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 25 日受付 (Received Oct. 25, 1985)

* 東京大学工学部工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

*2 東京大学工学部 (現:(株)東芝) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Toshiba Corp.)

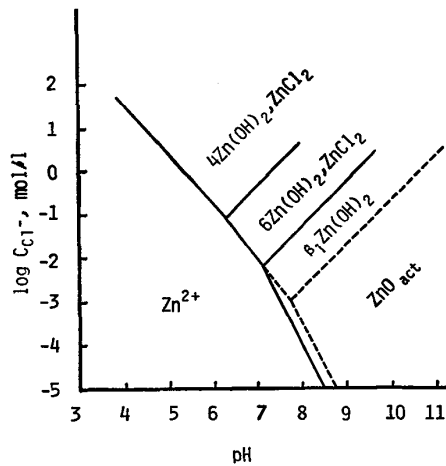


Fig. 1. pCl-pH diagram.

あることが知れる。

本実験では亜鉛と共析させるコロイドを $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$ として、Fig. 1 に示した pCl-pH 図りに基づいて $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$ のコロイドを沈殿法で作成した。作成したコロイドの結晶成分が $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$ であることをX線回折により確認した。このコロイドを3M $ZnCl_2$ 溶液中に、めつき中攪拌が十分に行われる最大量、60 wt% を懸濁させてめつき液とした。液の pH は 4.7 前後である。めつき条件は、アノードに亜鉛板を用い、電極間距離 10 cm、電流密度 10~75 A/dm²、浴温度 20~80°C である。Fig. 2 に 40°C におけるめつき電流と電圧の関係を示す。めつき中電流と電圧は大きな変動を起こさず、ほぼ一定であった。当初めつき表面のコロイドによる全面被覆を目標にしたが、前述したようにめつき電流の減少はみられず各条件で作成しためつき表面には亜鉛結晶の存在が観察された。めつきは亜鉛に換算して 10 μm と 20 μm 厚さの二種類が作成され、

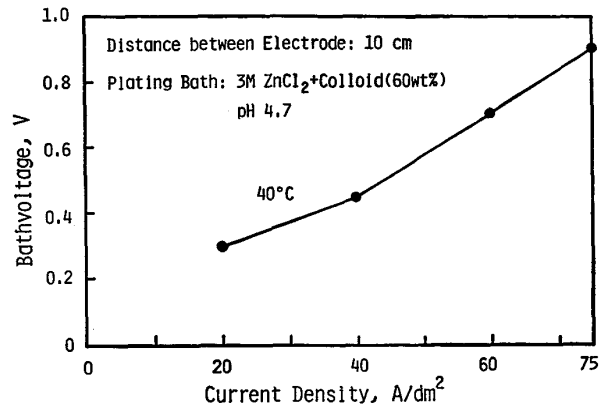


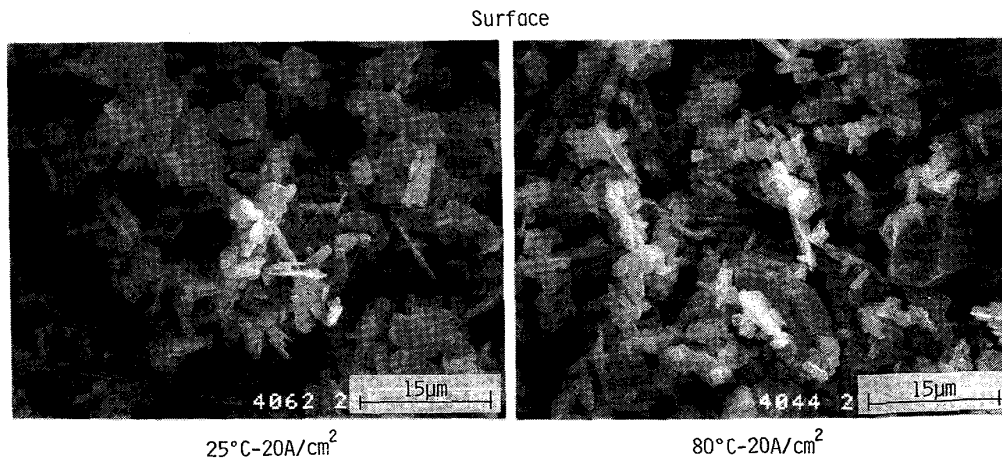
Fig. 2. The relationship between bath voltage and current density.

めつき厚さの調整はクーロン量を計測することによって行われた。めつき後、流水で表面の付着性の悪いコロイドを除去し乾燥して複合めつき試片とした。

2.2 複合めつき層の構造

めつき表面は白色を呈している。めつき表面に直接X線を照射した回折結果から、共析物はX線的には金属亜鉛と $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$ であることが確認された。

Photo. 1 に電流密度 20 A/dm²、浴温度 25°C および 80°C の条件で作成した複合めつき試片表面の状態を示す。浴温度と電流密度を変えて作成しためつき試片のすべての表面に亜鉛結晶が観察され、コロイドによる全面被覆は行われていない。コロイドの共析量は主として浴温度に影響される。共析した塩化物中の Cl を蛍光X線により測定した結果を Fig. 3, 4 に示す。Fig. 3 はめつき厚さ 10 μm の場合で浴温度の効果が大きいことを示している。Fig. 4 はめつき厚さが 20 μm の場合で、電流密度がコロイドの共析量にほとんど影響しない



Thickness of composite layer : 10 μm

Photo. 1. Scanning electron micrographs of zinc-chloride composite electroplated steel sheets.

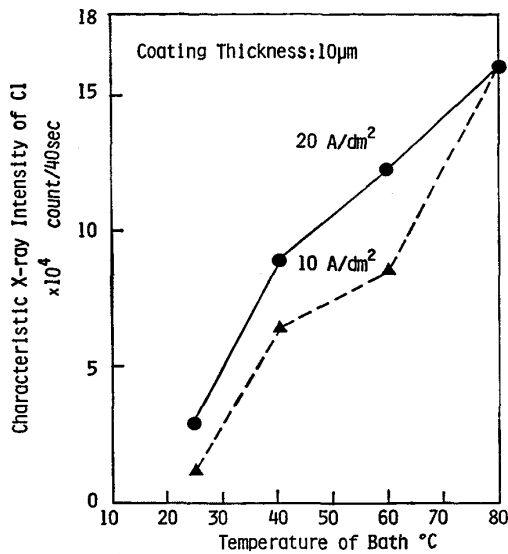


Fig. 3. The relationship between the amount of Cl in 10 μm composite layer and bath temperature.

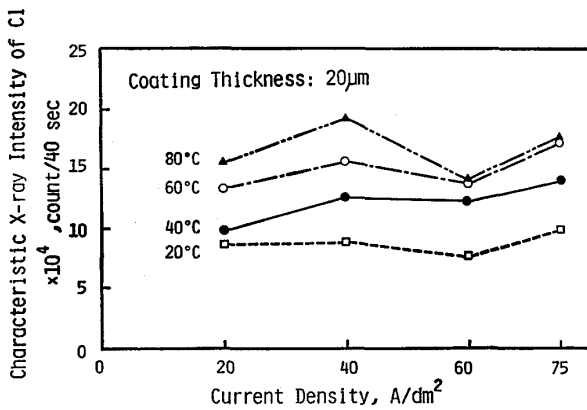


Fig. 4. The relationship between current density or bath temperature and the amount of Cl in 20 μm composite layer.

ことを示している。20 μm 厚さのめつき試片(浴温度 40°C, 電流密度 40, 60 A/dm²)を攪拌された 25°C の 1% キノリン含有 1/10 N HCl 溶液中に 1 min 浸漬してコロイドを溶解除去する処理により重量変化を測定した結果は複合めつき層が約 40 wt% のコロイドを含有していることを示した。

共析したコロイドには前述したように X線回折によつて $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ が同定されたが、めつき試片のカソード分極挙動から、可還元部である密着層に $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ 以外の化合物の存在が認められた。すでに報告⁴⁾したように、亜鉛の腐食生成物は電気化学的に還元される。20 mV/min の電位走査速度で腐食した亜鉛試片についてカソード分極を行うと、密着性の亜鉛化合物の各還元挙動が電位的に分離できる場合がある。Fig. 5 に浴温度が 40°C, 電流密度が 20~75 A/dm²

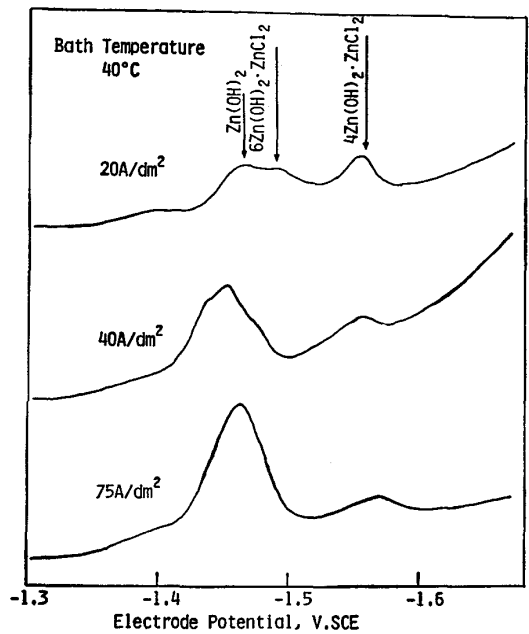
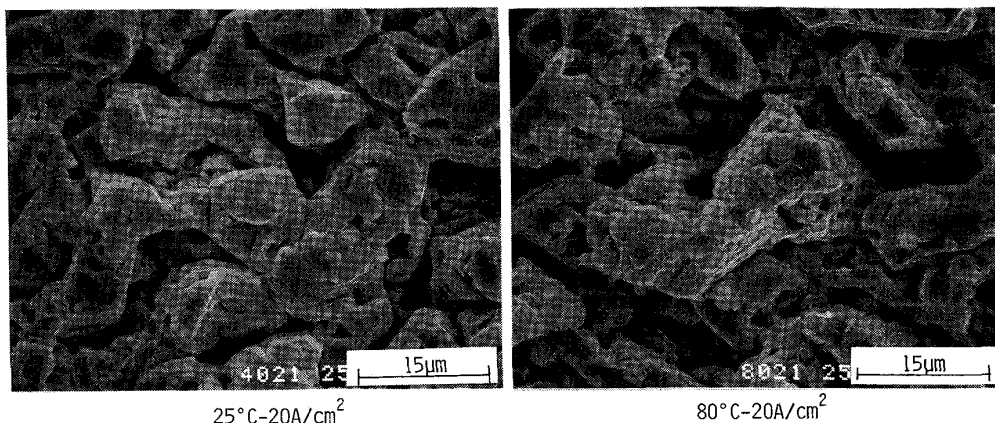


Fig. 5. Cathodic polarization curves of zinc-chloride composite electroplated steel sheets after 10 min immersion in 5% NaCl solution.

の条件で作成した複合めつき試片のカソード分極曲線 (≤ -1.3 V, SCE) を示す。測定は試片の腐食を避けるため 5% NaCl 中に 10 min 浸漬後直ちに行われた。カソード分極曲線に示されるように $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ は還元電流のピークが接近しているため分離不可能である。亜鉛化合物中の還元された $\text{Zn}(\text{II})$ のクーロン量から、 $\text{Zn}(\text{II})$ の量として、 $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ が 30~50% の割合で、また $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ が合計で 50% 以上の割合でコロイドの密着層に含有されていることが明らかになった。一方、このように試片表面に生成、密着する亜鉛化合物がカソード還元される事実は当然めつき時においても試片界面で亜鉛化合物の還元が行われることを意味している。すなわち、40°C の浴温度で、電流密度を 20, 40, 60, 75 A/dm² と変化させると、めつき時の試片の電位は -1.22 , -1.49 , -1.75 , -1.94 V, SCE と卑方向に移行する。したがって、めつき時における試片界面の pH 上昇によつて生成、付着すると考えられる $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ は、Fig. 5 に示されたようにめつき時の試片の電位が -1.4 V, SCE より卑に分極されると還元されて金属亜鉛になる。電流密度が 40 A/dm² 以上のめつき条件下で界面において $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ の還元が行われても、これらの化合物は連続的に生成するため常に界面には相当量の化合物が存在することになり、Fig. 5 のカソード分極挙動を与えるものと解釈される。

Surface after dissolution of colloids



25°C-20A/cm²

80°C-20A/cm²

Thickness of composite layer : 10µm

Photo. 2. Scanning electron micrographs of codeposited zinc crystal.

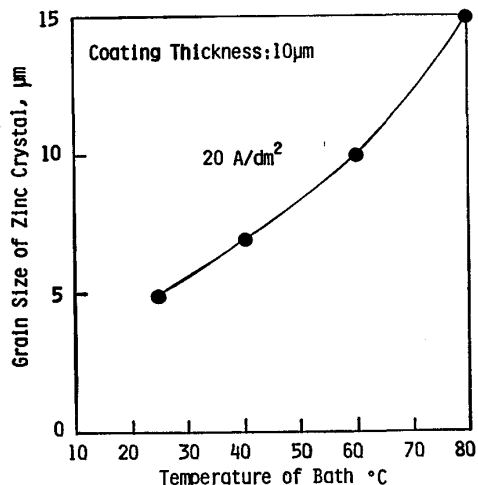
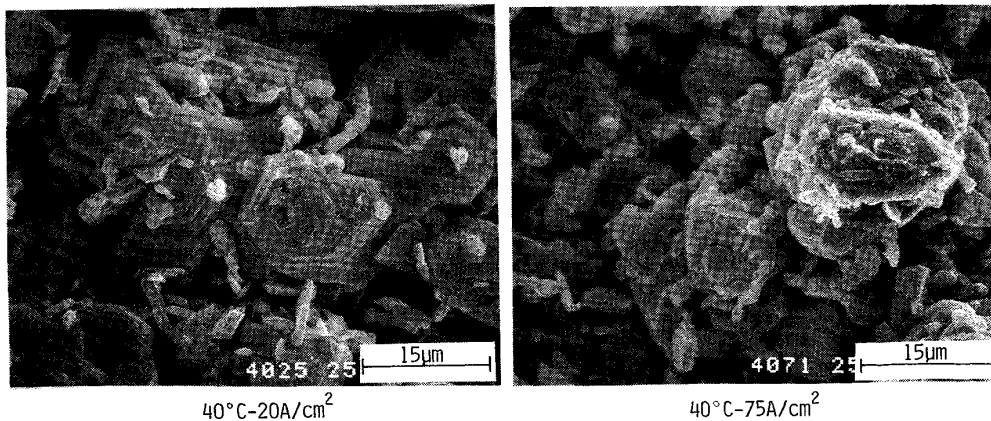


Fig. 6. The effect of bath temperature on crystal grain size of codeposited metallic zinc.

塩基性塩化物のコロイドの共析量は主として浴温度に影響されたが、共析する金属亜鉛も同様に影響を受ける。Photo. 2にPhoto. 1で示しためつき試片のコロイド除去後の状態、すなわち亜鉛の析出形態を示す。浴温度の上昇は析出する亜鉛結晶粒の大きさを不均一にする。Fig. 6に電流密度 20 A/dm² のめつき厚さ 10 µm の試片の最表面に存在する亜鉛結晶の粒径と浴温度の関係を示す。浴温度の上昇はコロイドの付着量を増加させて亜鉛の析出する面積を減少させるため、亜鉛が析出する部分での電流密度の増大により結晶成長が促進される。このような亜鉛の析出挙動における傾向は電流密度の増大によつてもみられる。Photo. 3にめつき厚さ 20 µm の試片のコロイド除去後の亜鉛の析出状態を示す。20 A/dm² の低電流密度でめつきした試片では亜鉛結晶粒がほぼ同じ大きさで析出しているのに対して、75 A/dm² の高電流密度になると結晶粒径の均一性が失われて

Surface after dissolution of colloids



40°C-20A/cm²

40°C-75A/cm²

Thickness of composite layer : 20µm

Photo. 3. Scanning electron micrographs of codeposited zinc crystal.

部分的な差が顕著になる。高電流密度のめつき条件下ではめつき時間が短縮されること、および亜鉛析出部への電流集中がいつそう顕著になることが亜鉛の析出形態と分布の不均一性を増大する原因になっていると考えられる。

以上、 $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ のコロイドを亜鉛と共析させた複合めつき層は表面層に多くのコロイドを有し、下層に金属亜鉛が析出した構成になっている。そしてめつき層を構成する各層は浴温度と電流密度に影響される。コロイドの析出量は浴温度で変化し、浴温度の上昇はコロイド量を増加する。金属亜鉛の析出は両要素の影響を受け、低い浴温度、および低電流密度の条件が析出形態と分布を均一にする。また亜鉛に密着しているコロイド層には $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ 以外に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ が含有されていた。

2.3 めつき層の腐食特性

Fig. 7 に浴温度を変えて作成した複合めつき試片の 5%NaCl 溶液中での浸漬試験結果を示す。めつきは 20 A/dm^2 の電流密度で行われた。腐食電流、 I_{corr} は各腐食した試片のカソード分極曲線から求められた。 I_{corr} の時間的变化は、通常の亜鉛めつき試片にみられる時間と共に増大する挙動とは異なり、浸漬時間と共に減少する。そして 40°C の浴温度条件が I_{corr} を最小にする。この条件下で作成された複合めつき試片の表面は

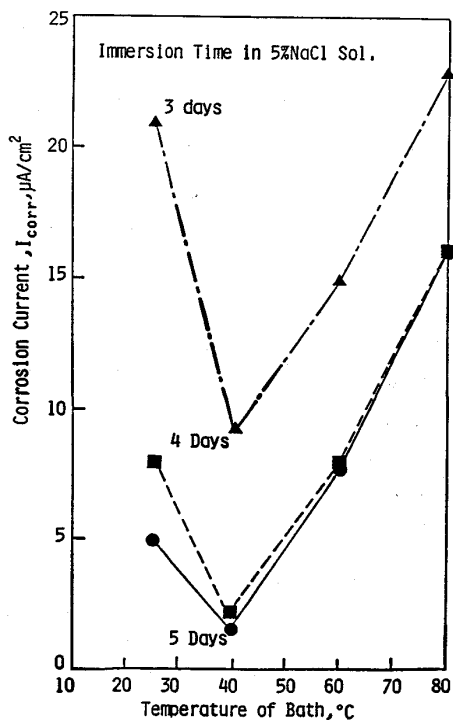


Fig. 7. Changes of corrosion currents of specimens electroplated at various bath temperature and current density of 20 A/dm^2 with immersion time.

浸漬時に最も早く安定なコロイド層によつて全面被覆されることが示された。

Fig. 8 に 40°C の浴温度で電流密度を変えて作成した複合めつき試片の塩水噴霧試験結果を示す。試片のめつき厚さは $20 \mu\text{m}$ である。試験条件は 5%NaCl 溶液の噴霧 6 h、室内放置による乾燥 18 h のサイクルである。室内温度は $30\sim 40^\circ\text{C}$ 、平均相対湿度は 80% であつた。この試験条件は 20°C 、RH 60% の条件の場合に比べ腐食速度を約 2 倍に加速する。Fig. 8 に示されるように赤さび発生時間はめつき条件が高電流密度になるほど短縮される。硫酸浴によつて作成された亜鉛めつき試片 ($20 \mu\text{m}$ 厚さ) の赤さび発生時間の 6 日に対して、複合めつき試片では発生時間が延長され、電流密度が 20 A/dm^2 のめつき試片が最も耐食性を示して 11 日であつた。これらのめつき試片のコロイドの密着層の緻密性(試験前)をすでに報告した緻密度の関数、 $\text{Compactness} = Q/I_{corr}$ (Q : 密着性の水酸化物と塩基性塩化物中の

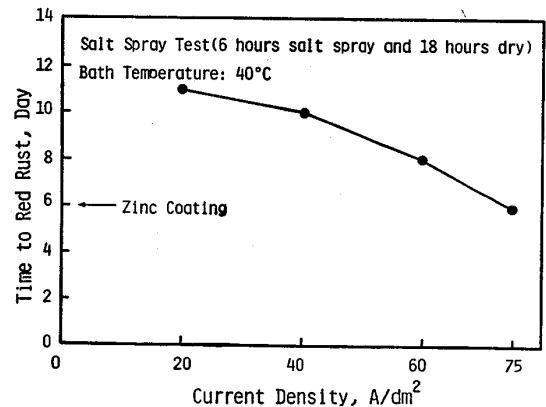


Fig. 8. The corrosion resistance of specimens electroplated at various current densities and 40°C by salt spray test.

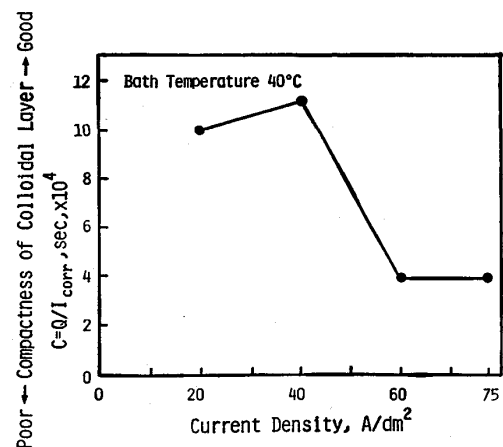


Fig. 9. The effect of current density on the compactness of colloidal layer electrodeposited at 40°C .

Zn(II) の総量 (クーロン) を用いて電流密度との関係を示すと Fig. 9 となる. 緻密度は電流密度が 40 A/dm² を超えると I_{corr} の増大が起こり減少する. この結果は上述した腐食試験結果に対応している.

以上, 塩化物のコロイドを含有する複合めつき試片の耐食性は, 複合めつき層におけるコロイドと亜鉛の析出部が析出形態, 分布, 厚さにおいて均一化されるほど良好となる. そして本研究において行われためつき条件の中で, 浴温度が 40°C, 電流密度が 20 A/dm² の条件がめつき層を最も耐食性にすることが明らかになった.

3. 結 言

一般に金属は Cl⁻ イオンの攻撃に対して弱いため, 種々の対策が考えられてきた. 本研究もこの課題に対して行われたものである. 金属表面に生成する腐食生成物のなかで外部から Cl⁻ イオンを取り入れて安定する化

合物の存在が積極的に塩化物を付着させる複合めつきの発想となった. 前述したように亜鉛の塩化物層は完全な障壁とはならないが, 被覆の状態により, 下地の亜鉛の溶解で沈殿生成するコロイドが加わって亜鉛めつき層よりも耐食性になることが明らかになった. 懸濁させるコロイド粒子の微細化と, 結晶性の 4Zn(OH)₂·ZnCl₂ に代わる非晶質の 6Zn(OH)₂·ZnCl₂ の共析の二点が耐食性をさらに改善するであろう課題として残された.

文 献

- 1) W. FEITKNECHT: Chem. & Ind. (1959) 36, p. 1102
- 2) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57
- 3) 下郡一利, 三木賢二, 池田貢基, 野村伸吾, 寺田誠: 鉄と鋼, 70 (1984), A100
- 4) 鈴木一郎, 延壽寺政昭: 鉄と鋼, 71 (1985), S442