

(538) Zn-(Co, Ni, Fe)合金電気めっき鋼板の腐食過程

九州大学 工学部 ○羽木秀樹 林 安徳

大学院(日本鋼管) 井口孝介

1. 緒言

耐食性の向上を目的として、めっき層中にNi, Co, Feなどの鉄族金属を共析させたZn合金めっき鋼板が開発され、実用化もされている。耐食性向上の原因については、合金元素の濃縮層による保護作用⁽¹⁾、合金元素によるZnの腐食生成物の安定化作用⁽²⁾などが報告されているが、その詳細は必ずしも明らかではない。そこで本研究では、腐食に伴うZn-(Co, Ni, Fe)合金電気めっき皮膜の状態変化を詳細に調べて、その腐食過程を明確にし、耐食性向上の原因を検討する。

Table 1 Plating condition.

2. 実験方法

試料には、Table 1に示す条件によって作製したZn-Co, Zn-Ni, Zn-Fe合金めっき鋼板、および比較のためのZn単独めっき鋼板を用いた。これらの試料に対し、緩衝溶液中での腐食電位の経時変化の測定などの電気化学的測定を行なった。また腐食に伴う表面状態の変化をEPMAなどで調べた。

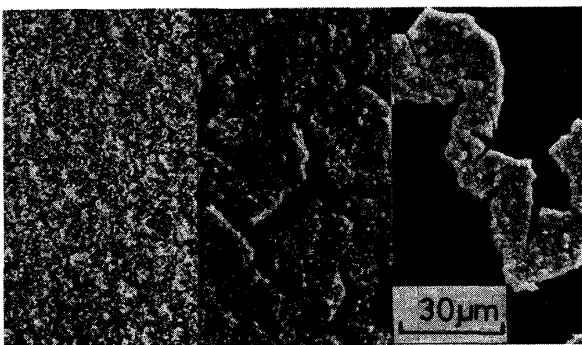
Plating

Bath composition	Zn	Zn-Co	Zn-Ni	Zn-Fe
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1mol/l	0.5mol/l	0.5mol/l	0.79mol/l
CoSO ₄ ·7H ₂ O	---	0.5mol/l	---	---
NiSO ₄ ·7H ₂ O	---	---	0.5mol/l	---
FeSO ₄ ·7H ₂ O	---	---	---	1.01mol/l
Na ₂ SO ₄	---	---	---	0.21mol/l
CH ₃ COONa·3H ₂ O	0.2mol/l	0.2mol/l	0.2mol/l	0.09mol/l

Operating Condition : current density 10A/dm²
temperature 40°C
pH 3.0

3. 実験結果

Zn単独めっき鋼板と合金めっき鋼板の腐食過程を自然腐食電位(E_{corr} vs. Ag-AgCl)の浸漬時間変化と表面観察によって調べた。Zn単独めっき鋼板に比べ合金めっき鋼板では、 E_{corr} が真に移行する時間が短いにもかかわらず、赤錆の発生が遅い。また合金めっき鋼板の場合のみクラック状の腐食溝が生じた。これらの実験結果から三種の合金めっき鋼板の腐食過程における合金元素の役割は、定性的には同じであると予想される。そこでZn-Co合金めっき鋼板の腐食過程についてのみ述べる。Photo.1は、pH 6の緩衝液中でのZn-Co合金めっき鋼板の腐食進行に伴う表面状態の変化を示す。浸漬時間の増加とともに腐食溝の発生とその幅の増大が認められる。このように表面状態が変化する際の E_{corr} の浸漬時間変化、およびXMAにより測定した皮膜(めっき層または腐食生成物)中に含まれるZnとCo量の変化をFig.1に示す。浸漬時間3h, 6h, 10h付近で電位移行速度が変化している。また浸漬時間約6hで皮膜中のZnは急激に減少し、逆にCoは増加する。これらの実験結果から腐食過程を次のように推測した:(1)めっき層からのZn溶出とCoの濃化、(2)めっき層全体の溶解と腐食生成物の形成、(3)腐食生成物の減少。



0 h 5 h 12 h

Photo.1 SEM images of the surface of Zn-Co alloy electroplated steel sheet after immersion in a buffer solution (pH 6).

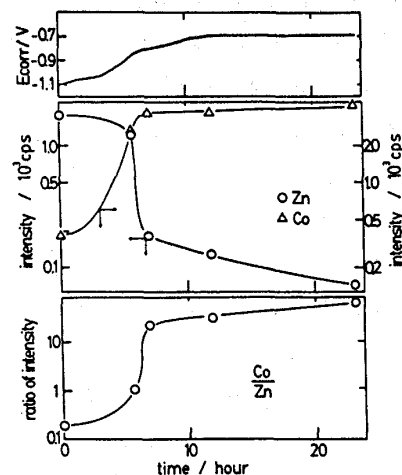


Fig.1 Immersion time dependence of E_{corr} and the concentration of Zn and Co in a surface film (plated layer or corrosion product).

(1)渋谷ら:鉄と鋼, 66(1980),771. (2)Y. Miyoshi et al.:Trans. ISIJ, 23(1983),974.