

論文 腐食科学から Fe-Zn 合金めっきの耐食性向上  
へのアプローチ

© 1986 ISIJ

鈴木 一郎\*・延壽寺政昭\*<sup>2</sup>・浅井 博紀\*<sup>3</sup>

Approach to the Development of Corrosion Resistance of Fe-Zn Alloy Coating from Corrosion Science

Ichiro SUZUKI, Masaaki ENJUZI and Hironori ASAI

## Synopsis :

The corrosion resistance of zinc and zinc alloy coatings in natural environment depends on the properties of corrosion product layer found on the surface. The type and amount of corrosion products, adhere to the surface, influence the barrier effect of corrosion layer. The amount of zinc hydroxide and basic zinc chloride,  $Q$ , could be determined by cyclic cathodic polarization method on the basis of the finding that adherent corrosion products were reduced in response to the electrode potential. A new function of compactness of corrosion layer,  $C=Q/I_{corr.}$ , was introduced in order to evaluate the barrier effect of corrosion product layer.

Nickel was selected as an additional element, which developed the corrosion resistance of Fe-Zn alloy coating, from the values of  $I_{corr.}$  and  $C$  determined of corroding zinc specimens in the solution containing iron and other metallic ions.

1 wt% nickel addition to Fe-Zn alloy coating enhanced the corrosion resistance of coating.

And a new function of compactness,  $C$ , was useful to evaluate the barrier effect of the corrosion product layer for oxygen diffusion.

## 1. 結 言

亜鉛は中性溶液中において  $-1.0\text{ V}$  (SCE) より卑の電位を示し、鋼より  $0.3\text{ V}$  以上電位が低い。また自然大気中における亜鉛の腐食速度は鋼の速度の約  $1/10$  である。この二つの特性は亜鉛が鋼を保護する被覆材料として適していることを示している。亜鉛の腐食特性のうち、前者は鋼に対して犠牲アノードとして作用する機能を有し、また後者は被覆寿命が長いことを示している。これらの亜鉛がもつ特性は亜鉛が他の元素と合金化されても保たれる。特に後者の特性である被覆寿命の延長に効果がある<sup>1)~5)</sup>。亜鉛を他の元素と合金めっきさせた試片の中性溶液中での自然電位は合金元素の影響を受ける。ニッケル、鉄、モリブデン、コバルトなどの亜鉛に比べて電位的に貴な金属からなる亜鉛合金めっき層の自然電位は単一亜鉛めっきより貴の電位を示す。Fe-Zn, Ni-Zn 合金めっきで観察されるように、それらの自然電位は腐食の進行と共に合金元素である鉄およびニッケルの電位に近づく。この挙動は亜鉛の優先溶解により鉄、ニッケルなどの合金元素の表面濃度が増大するため、合

金元素の電位に近づくものと解釈される。そして合金元素の電位に接近する腐食過程においても合金めっき層は電位的に鋼に比べて低いため、犠牲アノードとしての機能を有している。亜鉛合金めっき表面で脱亜鉛現象が観察されても、鉄やニッケルなどの合金元素も微量ではあるが溶解する。合金めっき表面上のわずかな亜鉛以外の金属のイオンは量的に多く存在する亜鉛イオンの沈殿過程に影響を与える。すなわち、すでに報告されてきた水溶液反応による沈殿生成の挙動<sup>6)</sup>、および各種の亜鉛合金めっきについての腐食生成物の分析結果<sup>6)7)</sup>から Al, Ni, Mg などの合金元素がもつイオンの効果として、ZnO の生成抑制と  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の安定化が指摘されてきた。このような合金元素が亜鉛化合物の生成過程に与える効果は当然表面に形成される腐食生成物層の遮弊機能に影響を与えることになる。

本論文では、すでに指摘されてきた合金元素が亜鉛の化合物生成に与える効果を基礎とした上で、腐食生成物層の環境因子に対する遮弊機能、すなわち緻密性、密着性を重視して、電気化学的手法から得た測定値を基に遮弊機能を表す因子として新しく緻密度 (Compactness),

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 9 日受付 (Received Oct. 9, 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)

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

\*<sup>3</sup> 東京大学工学部 (現: (株)東芝) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Toshiba Corp.)

$C$  を導入した. そして緻密度  $C$  と腐食速度  $I_{corr}$  を耐食性を評価する因子として, 鉄亜鉛合金めっきの耐食性を向上する第三元素の選定を行い, 第三元素を添加しためっき試片を作成して, その腐食挙動を調べた.

## 2. 実験方法および結果

### 2.1 純亜鉛試片上に生成する腐食生成物のカソード分極挙動

LEIDHEISER と SUZUKI<sup>8)</sup> は亜鉛の腐食生成物が電気化学的に還元され, カソード分極曲線上にピークあるいはショルダーとしてその挙動が観測される事実を見出した. 本節ではまず, この亜鉛の腐食生成物の還元挙動について検討を加えた. そして電気化学的手法による測定値を用いて, 腐食生成物層の緻密性を評価する関数, 緻密度  $C$  の導入を行った.

99.9 wt% の純亜鉛試片を 800 番のエメリー紙で研

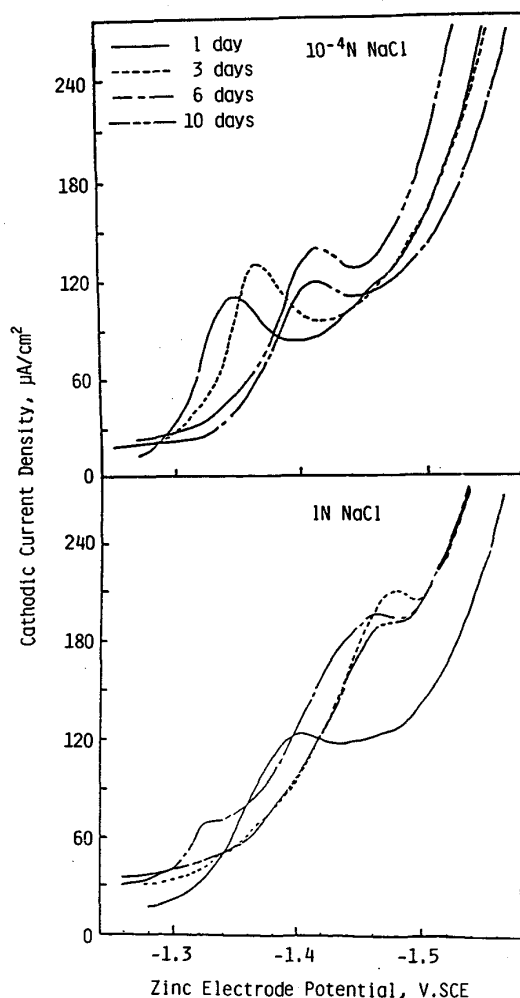


Fig. 1. The effects of immersion time and concentration of NaCl on cathodic polarization behavior of zinc electrodes with potential,  $< -1.3$  V (SCE).

磨後,  $2.5 \times 4 \text{ cm}^2$  の窓を残してエポキシ系接着剤でシールして亜鉛電極を作成した. 亜鉛電極を  $25^\circ\text{C}$  空気開放状態の  $10^{-4} \sim 1 \text{ M}$  の NaCl 溶液中に 1~12 日の期間, 水面下 2 cm の位置に浸漬して腐食試験を行った. 各浸漬時間を経た電極について新たに作成した 5% NaCl 溶液中において空気開放,  $25^\circ\text{C}$  の条件下  $20 \text{ mV/min}$  の電位走査速度でカソード分極曲線を測定した.

すでに報告したように<sup>8)</sup>, 金属亜鉛に接している密着性の腐食生成物は  $-1.3 \text{ V}$  (SCE) 以下の電位範囲で還元され, 分極曲線上に還元電流のピークあるいはショルダーが現れる. Fig. 1 に浸漬条件の異なる亜鉛電極の  $-1.3 \text{ V}$  (SCE) 以下のカソード分極挙動を示す. 浸漬条件の違いはピークあるいはショルダーが現れる電位に変化を与える. 腐食生成物の還元によるピークの電位は浸漬日数と NaCl 濃度に影響され, この二つの因子が増大するとピークの電位はより卑の方向にシフトする. また  $-1.5 \text{ V}$  (SCE) より卑の電位範囲では水素発生が観察される. 浸漬条件による還元電流のピークのシフトは腐食生成物種の違いを主とした原因とし, 次に腐食生成物の量の増大による. 後者の場合シフトの大きさは前者に比べて小さい.  $\text{pCl-pH}$ <sup>9)</sup> 図に基づいて,  $\text{Cl}^-$  イオン濃度と pH を規制した NaCl 溶液 (空気開放,  $25^\circ\text{C}$ , 攪拌されている) 中に浸漬した亜鉛試片上に生成する各腐食生成物の還元挙動から, 各亜鉛化合物の還元電流のピークが観察される電位範囲を調べた. Fig. 2 に  $25^\circ\text{C}$ , 空気開放の  $0.1 \text{ M}$  NaCl 溶液 (初期の pH は 7, pH 規制はしていない) に 10 h 浸漬した亜鉛試片の 5% NaCl 溶液中におけるカソード分極曲線を示す. カソード分極が大になるにつれて  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $6\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ ,  $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$  の順に還元される. 塩基性塩化物の還元領域では水素発生が重なるためピー

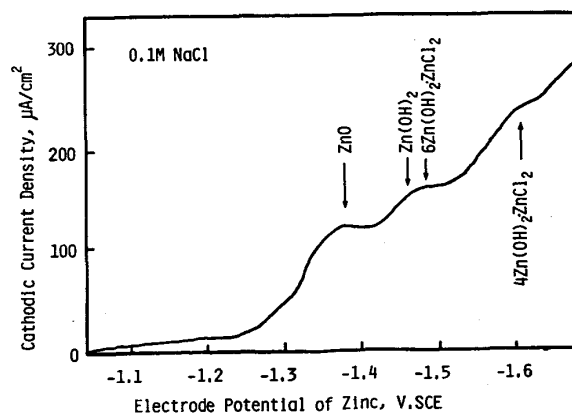


Fig. 2. A typical cathodic polarization curve for corroded zinc electrodes and zinc compounds.

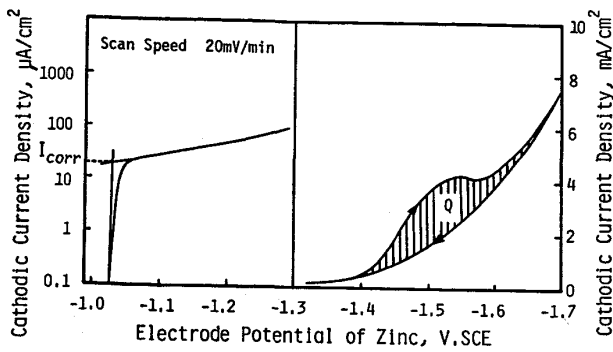
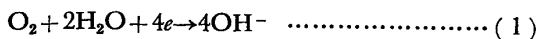


Fig. 3. Schematic diagram of the corrosion current and the amount of corrosion product from the cyclic cathodic polarization curve.

クあるいはショルダーが観測されない場合が多い。Fig. 1 に示した結果は浸漬時間が長くなると表面の生成物が ZnO から徐々に Zn(OH)<sub>2</sub> と塩基性塩化物へ移行する現象を示すものである。そして塩素イオン濃度が大きくなるとその移行速度が増大する。表面に付着している腐食生成物のなかでも金属に接した密着性の良い部分のみが還元され、密着層が厚くなり量が増大すると還元挙動として複数のピークあるいはショルダーは観測されず多くの場合単一のピークになつて現れる。

このような腐食している亜鉛電極のカソード分極挙動は酸素の拡散に対する障壁、すなわち密着性腐食生成物層を構成する Zn(II) の定量を可能にすることが考えられた。すなわち、Fig. 3 に示したように障壁として有効に働く密着性の水酸化物と塩基性塩化物の量、Q を -1.4 ~ -1.7 V (SCE) の電位範囲で 20 mV/min のサイクリック電位走査法で求めた。溶液は空気開放、25°C の 5% NaCl である。得られた Q から、Zn(OH)<sub>2</sub> に換算すると 5 µm 厚さの密着層がこの条件下で還元されることが示され、金属面に密着している腐食生成物のほとんどが還元されるものと判断された。Q の値は電位走査速度で影響され、走査速度が大きくなると小さくなる傾向を示す。20 mV/min の速度は Q を最大にし、さらに各種の亜鉛加合物の還元電流のピークを分離するのに適した速度であることが実験的に示された。また同一条件での自然電位近傍におけるカソード分極挙動から亜鉛試片の腐食速度、I<sub>corr</sub> をターフェル外挿法によつて求めた (Fig. 3)。

自然電位近傍の主たるカソード反応は溶存酸素の還元である。



-1.3 V (SCE) より卑の電位範囲の反応は (1) および以下のようなになる。

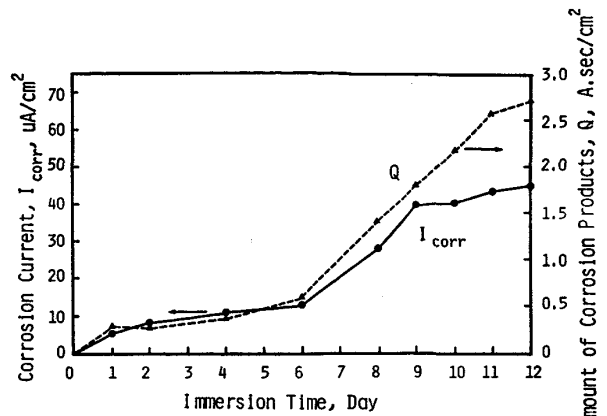


Fig. 4. The relationship between corrosion rate or the amount of adherent corrosion products and immersion time.

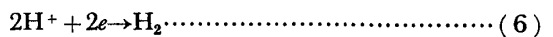
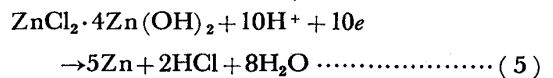
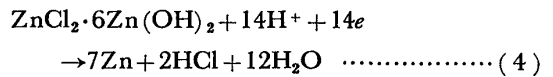
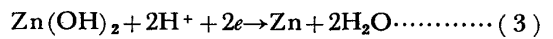
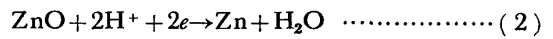


Fig. 3 に示した Q は (3) ~ (5) の固相における還元反応、Zn(II) → Zn のクーロン量である。

Fig. 4 は 25°C の 5% NaCl 溶液に浸漬した亜鉛試片の I<sub>corr</sub> と Q が浸漬時間に対応して増大する様子を示す。試片研磨直後に生成する空気酸化皮膜が徐々に局部的に溶解されるため、腐食速度は増大し、新たに沈殿生成した腐食生成物の付着量も増加する。このように研磨後直ちに生成する空気酸化皮膜は初期の腐食生成物によつて形成される層に比べて酸素の拡散に対して大きな障壁となるが、暴露時間が長くなるにつれて徐々に溶解消失する。そして多くの試験結果が示してきたように表面全体が腐食生成物で被覆され、さらに腐食生成物層が安定化すると定常的な腐食速度を示すようになる。

ここで腐食生成物層の遮弊機能を評価するため、緻密性を数値化する新しい関数を導入する。すなわち、腐食生成物層の緻密性 (Compactness), C を I<sub>corr</sub> と Q の関数として表す。

$$Compactness, C = Q / I_{corr}$$

C は単位腐食電流当たりの密着性腐食生成物の量を示し、C の値が大なるほど水酸化物と塩基性塩化物からなる密着性腐食生成物層の緻密性は良好になる。I<sub>corr</sub> は表面に残存している空気酸化皮膜の部分と腐食生成物が生成している部分での溶存酸素の還元反応から求められているため、浸漬時間が長期化するにつれて C は腐食

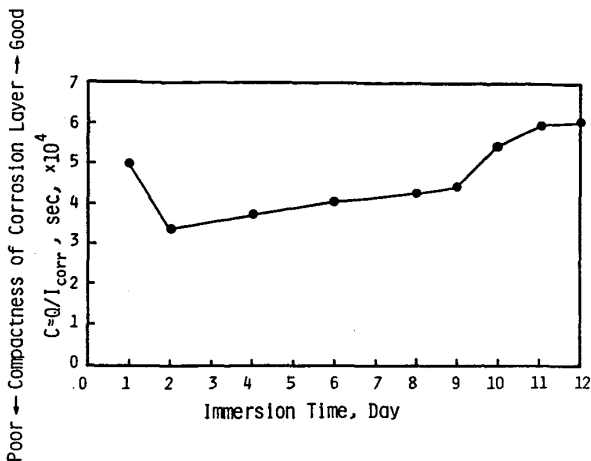


Fig. 5. The relationship between the compactness of corrosion product layer and immersion time.

生成物層そのものの値に近づく。

Fig. 5 に Fig. 4 の結果から求めた浸漬初期における密着性腐食生成物層の緻密度の時間変化を示す。浸漬時間が経過するにつれて緻密度は増大し、9日経過するとさらに上昇する傾向を示す。2日後から表面の空気酸化皮膜の溶解が活発化して腐食反応が進行する。浸漬時間がさらに延長されると亜鉛の腐食生成物が徐々に全面を被覆し、層として安定する。浸漬 10 日後には緻密度も  $6 \times 10^4 s$  に達して飽和する。このように新しく導入した緻密度,  $C$  は亜鉛の表面状態, すなわち密着性腐食生成物層の遮蔽機能の程度を数値化して評価する関数として有効であった。

### 2.2 鉄亜鉛合金めっき層の耐食性向上の試み

本節では鉄亜鉛合金めっき層に第三の元素を微量添加することにより耐食性の向上を試みた。第三元素の選定は 2.1 で述べた純亜鉛の腐食挙動を示す二つの因子,  $I_{corr}$  と Compactness に基づいて行われた。実験過程は三段階からなる。第一の過程では  $Fe^{2+}$  イオンを含む 5%NaCl 溶液中に純亜鉛試片を浸漬し、浸漬された純亜鉛試片が市販の 23%Fe-Zn 合金めっきの腐食状態に類似する条件, すなわち  $Fe^{2+}$  イオンを連続供給する電解条件と浸漬日数が決められた。第二の過程では第一の過程で見出された条件に加えて第三の金属イオンを同時添加して,  $I_{corr}$  と Compactness を求め、この二つの因子に効果のある元素を第三元素として選定した。第三の過程では実際に鉄亜鉛合金に選定された第三元素を添加してめっき試片を作成して、その腐食挙動を調べた。

#### 2.2.1 $Fe^{2+}$ イオンの添加条件

同じ環境で腐食している 23%Fe-Zn 合金めっきと同等な腐食状態を純亜鉛試片にもたせる条件を決定するため、Fig. 6 に示すように 25°C の空気開放 5%NaCl

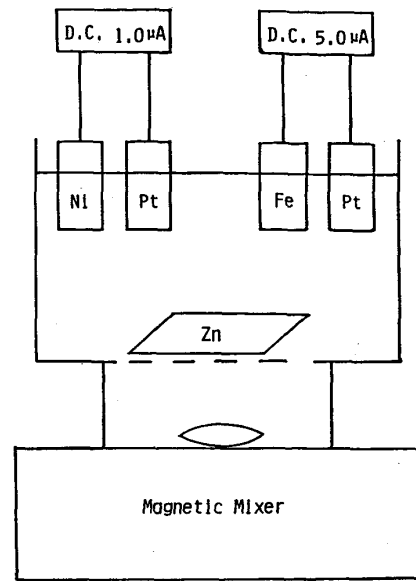


Fig. 6. Schematic diagram of electrolytic cell.

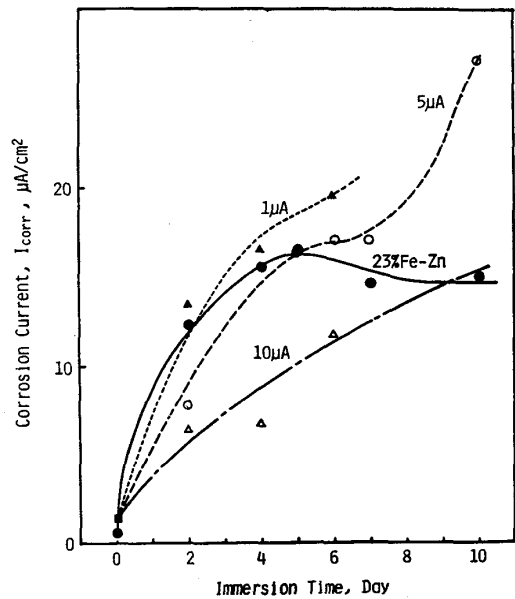


Fig. 7. The change of corrosion rate of 23%Fe-Zn alloy coated steel and the effects of electrolytic current of iron on the corrosion rate of zinc electrode immersed in 5% NaCl solution.

溶液中に純亜鉛試片を浸漬した電解セルを用いて 1, 5, 10  $\mu A$  の定電流で  $Fe^{2+}$  イオンを連続添加する。これとは別に 23%Fe-Zn 合金めっき試片を攪拌された 25°C の空気開放 5%NaCl 溶液中で浸漬試験する。これらの純亜鉛試片および 23%Fe-Zn 合金めっき試片を 1 日あるいは 2 日間隔で取り出し、直ちに 5%NaCl 中でカソード分極曲線を測定して  $I_{corr}$  を求めた。Fig. 7 に純亜鉛試片および 23%Fe-Zn 合金めっき試片の  $I_{corr}$  と浸漬時間との関係を示す。各試片とも浸漬時間が長く

なるにつれて  $I_{corr}$  は増大するが、純亜鉛試片では  $Fe^{2+}$  イオンの添加量を増加すると  $I_{corr}$  は小さくなる。23%Fe-Zn 合金めつき試片の場合は 5 日の浸漬条件が  $I_{corr}$  を最大にし、以後やや減少してから定常化する。各鉄の電解条件下にある純亜鉛試片の  $I_{corr}$  が 23%Fe-Zn 合金めつき試片の  $I_{corr}$  と一致する条件のうち、 $I_{corr}$  の再現性、および表面状態が 23%Fe-Zn 合金めつきに類似していることを考慮して純亜鉛試片の腐食条件として、鉄の電解電流は  $5 \mu A$ 、浸漬日数は 5 日間と決定した。

### 2.2.2 有効添加元素の選定

2.2.1 で得た結果と同じ方法により鉄亜鉛合金めつき層の耐食性を向上させる第三元素の選定を行った。すなわち、鉄亜鉛合金めつきの腐食状態と類似する条件、 $5 \mu A$  の鉄の電解、5 日間の浸漬日数に加えて、第三の合金元素のイオンを溶液中に同時に電解により連続添加する (Fig. 6 では Ni が第三元素として示されている)。電解は鉄の場合より低い  $1 \mu A$  で行い、溶液中に浸漬されている純亜鉛試片についてカソード分極曲線を測定して  $I_{corr}$  と Compactness を求めた。第三元素の添加効果として、めつき表面がより均一化される効果をめざした。すなわち、めつき表面の各部分に電位の差を生じさせないか、あるいは減少させる効果を重視して、電位的に鉄に比べて貴な 10 種以上の金属を選び第三元素として添加した。

Fig. 8 に各金属イオンを  $Fe^{2+}$  イオンと同時に添加した条件での  $I_{corr}$  と Compactness の関係を示す。図中の○印は  $Fe^{2+}$  イオンのみを添加した場合の基準点を示し、この点より  $I_{corr}$  が小で Compactness が大である範囲を選定の条件とした。条件に適した元素は Ni

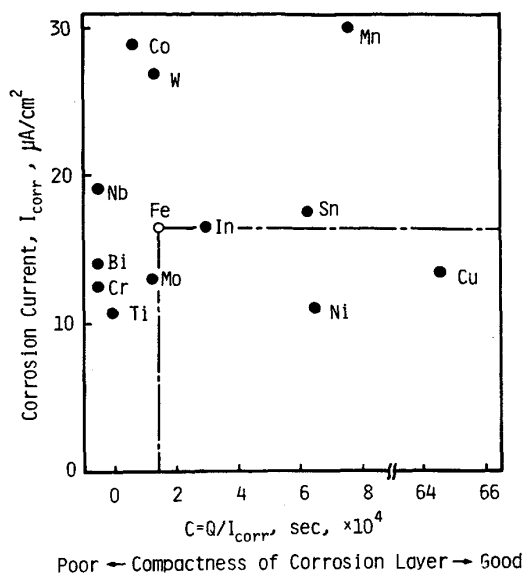


Fig. 8. The effects of various metallic ions on the corrosion rate and compactness of corrosion layer of zinc electrode.

と Cu であった。Ni を添加した場合の純亜鉛試片の表面が正常な腐食状態を呈しているのに対して、Cu の添加は表面を黒色に変え  $Cu_2O$  が沈着していることが観察された。さらにこの  $Cu_2O$  が電気化学的に還元されるため  $Q$  を著しく増大させ Compactness を極端に大にした。Ti, Cr, Bi, Nb の添加は亜鉛の密着性腐食生成物の量を減少させた。これらの場合還元ピークは非常に小さい。そして Cu のように亜鉛以外の金属の化合物種が沈着し、それらの化合物が水素発生電位範囲で剝離して電流値に誤差を生じさせて  $Q$  を 0 または負の値にした。以上の検討から鉄亜鉛合金めつき層をより耐食性にする元素として Ni を選定した。

Table 1. Plating conditions and chemical compositions of Ni-Fe-Zn alloy coats.

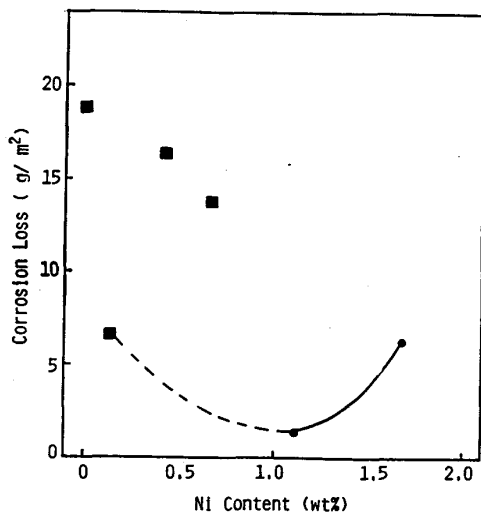
Plating Bath Composition (g/l)					Ni Content (wt%)		
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$(NH_4)_2SO_4$	KCl	$C_6H_8O_7$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	10.8% Fe-Zn-Ni alloy plated steel sheet	21% Fe-Zn-Ni alloy plated steel sheet
250	125	120	10	0.5	0	0	0
					2.5	0.12	
					7.5	0.43	
					12.5	0.67	
					25	1.11	0.71
					37.5		0.98
					50	1.67	
Plating Conditions					Temperature (°C)	50	50
					pH	2	2
					Current Density (A/dm <sup>2</sup> )	30	60
					Weight of plating (g/m <sup>2</sup> )	65	65

## 2.2.3 Ni の添加効果

純亜鉛試片の各環境における腐食挙動から鉄亜鉛合金めっき層に Ni を微量添加することにより耐食性が向上する可能性が予測された。そこで鉄の含有量に対して約 1/10 前後の Ni を添加を鉄亜鉛合金めっき層に試みた。Table 1 に浴の組成, 温度, pH, とめっき条件を示す。また作成しためっきの化学組成も示してある。

市販の 0.3 mm のめっき用冷延鋼板 (5 cm × 8 cm) をアセトン中で超音波洗浄により脱脂を行った。次に希王水 (約 1/10) 中に浸漬して酸洗を行い, 脱イオン水で水洗, エタノール中に浸漬して脱水後乾燥した。この試片のエッジおよび裏面をシールテープでめっき面積が 3 × 5 cm<sup>2</sup> になるように被覆してめっきに供した。各めっき液組成に調整した溶液を 1 l ビーカーに入れ, ウォータバス中で 50°C に保持し, マグネチックスターラにより攪拌を行いながら, 対極にグラファイト電極を用いてめっきを行った。

めっきは電流密度を変えた二種類を行い, 主として鉄濃度を変化させた。10.8%Fe-Zn 合金めっき層に Ni を添加した試片について 25°C の空気開放 5%NaCl 溶液中で 5 日間の浸漬試験を行った結果を Fig. 9 に示す。浸漬時間が経過するにつれて Ni 添加量が少ない試片にパウダリング現象<sup>†</sup>が起り, めっき表面層の剝離が起こった。Fig. 9 における■印はパウダリングが起った試片を示す。したがって■印が示す損失量はパウ



● : The corrosion process proceeded without powdering  
 ■ : The corrosion process proceeded with powdering

Fig. 9. The effect of Ni content on the corrosion loss of Ni-Fe-Zn alloy coated steel immersed in 5% NaCl solution.

<sup>†</sup> パウダリング (powdering) : めっき層が粉化する現象をいう。機械加工などによりめっき層に外部から応力が加わった時に粉化する場合と環境因子とめっき層が化学的に反応して層構造の一部が変化し, 内部に応力を生じて粉化する場合がある。

ダリングによるめっき表面層の剝離による量が大部分を占めていると考えられる。Ni の含有量が 1% 前後になるとパウダリングはほとんど観察されなくなり, 腐食による重量損失量を測定することができた。重量損失量は浸漬後とり出しためっき試片を 5% 酢酸溶液中に 30 s 浸漬, 腐食生成物を溶解除去した後脱イオン水で洗浄, 乾燥して秤量された。腐食量は Ni が 1% 前後含有されると最小の値を示した。またこの最小の腐食量はすでに報告されている浸漬試験結果<sup>3)</sup>と比べても約 1/3 の低い値である。したがって 1 wt% 前後の Ni の添加が耐食性向上に有効であるといつて良いであろう。EPMA による測定結果は 1 wt% に近い Ni が添加された試片ではめっき表面における Ni の均一な分布を示し, 局部的な電位の差が小さいことが考えられた。腐食は全面腐食のパターンで進行した。したがって表面に生成する腐食生成物は溶出する微量の Fe および Ni イオンの影響を各部分で同等に受け均一な腐食生成物層が形成されるものと解釈できる。Ni の含有量が 1 wt% を超えると Ni の偏析が EPMA により観察され, 腐食量も増大する。したがって 1 wt% に近い Ni の量は 10.8%Fe-Zn 合金めっきの耐食性を向上させるに適した量であることが明らかになった。

次に電流密度を 60 A/dm<sup>2</sup> として, 他のめっき条件は変えずに, 鉄亜鉛合金めっきの耐食性領域である鉄濃度が 21% の合金めっき層に Ni を添加してめっき試片を作成した。Table 1 に示したように, Ni の含有量は 0.71 および 0.98 wt% の二種類である。二種類のめっき試片について塩水噴霧試験を行った。腐食挙動を調べるため, 中央にめっき試片を, その両側に亜鉛および冷延鋼板 (各 2 × 4 cm<sup>2</sup>) を配した電極を作成して, めっき試片と亜鉛試片およびめっき試片と冷延鋼板の電位差を交互に 30 min 測定する方法を用いてめっき試片の赤さび発生時間を調べた。試験条件は 5%NaCl 溶液の噴霧 6 h, 室内自然乾燥 18 h のサイクルである。電位差の測定は噴霧および乾燥時のすべての期間に連続的に電圧計によつて行われた。Fig. 10 にめっき試片と冷延鋼板間の電位差 (噴霧時の定常値) の挙動と赤さび発生時間を示す。電極表面を流れる試験液の抵抗が大であるため赤さび発生が認められる電位差は 85 mV であつた。21% Fe-Zn 合金めっきの赤さび発生時間は 6 日, Ni を添加しためっき試片では 14 日と 16 日で赤さび発生時間は 2 倍以上延長される。21%Fe-Zn 系めっきは 10.8% Fe-Zn 系めっきに比べてパウダリング性は少ないが, Ni を添加していない 21%Fe-Zn めっき試片の腐食挙動にはパウダリングによる影響が含まれる。Ni を含ま

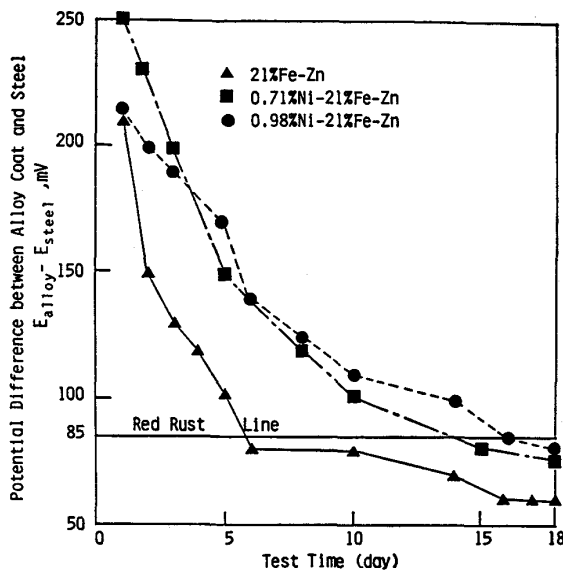


Fig. 10. The effects of Ni added to 21%Fe-Zn alloy coat on the corrosion resistance by salt spray test.

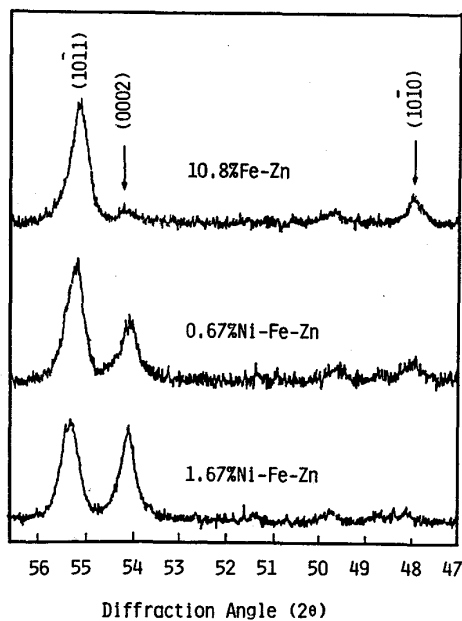


Fig. 11. The effect of Ni content on the X-ray diffraction pattern of Ni-10.8%Fe-Zn alloy coat.

ないめつき試片で観察されるさび発生部の大きさに比べて、Ni 添加の試片では小さな点状のさびが均一に分布し、表面を被覆する腐食生成物層が均一に形成されていることが観察されて腐食状況は良好で、Ni の添加効果が再現された。

また前述したように、Ni の添加量が 1 wt% 近くに増大するとめつき層のパウダリングが抑制された。Fig. 11 に 10.8%Fe-Zn 合金に Ni を添加しためつき表面の X 線回折パターンを示す。Ni の添加量の増大は(1010)面の成長を抑制して消滅させる。かわりに(0002)面、

すなわち(0001)面の成長を促進する。この Ni がめつき層の結晶析出過程に与える効果がパウダリングを抑制する原因の一つであることに間違いはないであろう。Ni の添加により、おそらくその電位が他の結晶面よりも低いため優先溶解してパウダリングを誘起しやすい(1010)面の成長が抑制されて、めつき表面は(1011)および(0001)面で被覆されパウダリングが抑制されたものと考えられた。

以上、純亜鉛試片の腐食挙動に基づいて、鉄亜鉛合金めつきの耐食性を向上させる第三元素として Ni を選定した。Ni の鉄亜鉛合金めつきへの添加効果は Ni がめつき表面に均一に分布する約 1 wt% 濃度で著しく、耐食性を 2 倍以上向上させた。またパウダリングの抑制にも効果があることも明らかになった。

### 3. 結 言

亜鉛表面に生成、密着している腐食生成物が電気化学的に還元される特性を適用して、鉄亜鉛合金めつき層の耐食性の向上を試みた。以下に得られた主要な結果を記す。

亜鉛の腐食生成物の特性について

1) 亜鉛試片上に生成する密着性の腐食生成物は電気化学的に還元され、カソード分極曲線上に還元挙動としてピーク、あるいはショルダーが観測される。そしてカソード分極が大になるにつれて、 $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $6Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$ ,  $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$  の順に還元される。

2) 還元電流のピークあるいはショルダーが現れる電位は浸漬時間と塩濃度の増大と共に卑方向にシフトし、水酸化物、塩基性塩化物の生成が増加する。

3) 腐食生成物層のバリアー効果を評価するため、耐食性に寄与すると考えられる密着性の水酸化物と塩基性塩化物の量、 $Q$  を用いて、腐食生成物層の緻密度  $C$  (Compactness),  $C = Q/I_{corr}$  を新たに導入した。 $C$  は亜鉛試片上の腐食生成物層の緻密性を数値化して評価するのに有効な関数であった。

鉄亜鉛合金めつきの耐食性向上について

4) 鉄および鉄に比べて電位が貴の金属のイオンを添加した 5%NaCl 溶液中に浸漬した純亜鉛試片の  $I_{corr}$  と  $C$  の検討から、鉄亜鉛合金めつき層をより耐食性にする第三元素として Ni が選定された。

5) めつき層に添加された約 1 wt% の Ni はめつき表面に均一に分布し、腐食挙動に著しい効果を示した。塩水浸漬試験では従来の鉄亜鉛合金めつき層の腐食量の約 1/3 の腐食量に減少させた。また塩水噴霧試験では、

赤さび発生時間を2倍以上延長した。

6) 約 1 wt% の Ni の鉄亜鉛合金めっき層への添加は結晶析出過程で、(10 $\bar{1}$ 0) 面の成長を抑制し、かわりに(0001) 面の成長を促進した。この効果はめっき層のパウダリングを抑制する結果となつた。

7) 亜鉛の腐食生成物のカソード分極挙動に基づいた合金元素の選定の手法は有効であつた。

#### 文 献

- 1) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 77
- 2) 有賀慶司, 神田勝美: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 797
- 3) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 807
- 4) 松藤和雄, 安谷屋武志, 木村 勝, 小川 浩: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 814
- 5) D. J. BLICKWEDE: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 821
- 6) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57
- 7) 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
- 8) H. LEIDHEISER, Jr. and I. SUZUKI: Corrosion, 36 (1980), p. 701
- 9) W. FEITKNECHT: Chem. Ind.: 36 (1959), p. 1102