

使用された浴は、クエン酸を含有する硫酸塩浴が多い。この浴においては、 Zn^{2+} および Mn^{2+} のいずれも浴中のクエン酸と錯体を生成しているものと考えられるが、電析挙動としては、より貴な Zn の析出が限界になった後 Mn の共析が始まるという正常型を呈している。しかしながら、浴中での Mn^{2+} の空気酸化の結果、 Mn^{3+} -クエン酸錯体が生成し、これが電析挙動を複雑なものにしている。さらに、大きな欠点として合金析出の電流効率が低いことが挙げられる。この改善法として、亜セレン酸、チオ硫酸ナトリウムなどの化合物の添加、あるいは硫酸塩の代わりにホウフッ化物浴の使用が試みられた。

(3) Zn-Cr 系

Cr 単独めっきは現在、装飾、耐食性表面処理として幅広く応用されている技術であるが、この Cr を合金成分とする Zn-Cr 合金めっきに関する研究も注目されている。

研究の対象となっているめっき浴は硫酸塩浴であり、Cr は三価の硫酸クロムとして加えられている。しかしながら、現在のところ Cr(III) からの金属 Cr の単独電析そのものが困難であり、その電析機構も十分明らかになっていない。さらに、Cr が Zn よりもさらに卑な金属であることも加わり、電析 Zn 中に Cr を金属状態で共析させることが極めて困難である。したがって、現在、ポリエチレングリコールなどの添加剤が必要とされているが、この添加剤の作用機構も明らかではない。得られた Zn-Cr 合金めっき鋼板の諸特性は極めて優れていると考えられるので、よりいっその基礎研究が望まれる。

以上、鉄族金属、Mn および Cr を合金成分とする Zn 合金の電析挙動に関する近年の報告から、鋼板の表面処理法として注目されている Zn 合金系の電析機構を中心に述べてきた。しかしながら、紙面の関係で紹介できないが、必ずしも鋼板だけではなく Al 上の Zn および Zn 合金めっき、さらには溶融塩を使用した Al 系のめっきも試みられ、実用上の観点に加えて極めて学問的興味をそそられる話題の多い近年であったように思われる。

6.5.2 溶融亜鉛と地鉄との界面反応機構

昭和 40 年代後半から、国内外の大学を中心として Fe-Zn 二元系および Fe-Zn-Al 三元系の反応機構に関する論文が発表された。昭和 50 年代に入ると、溶融亜鉛めっき鋼板の合金化反応という観点から国内企業における研究も行われるようになり、特に昭和 60 年以降、自動車内・外板として厚目付合金化溶融亜鉛めっき鋼板の需要が急激に増大すると、高度な需要ニーズを満足すべく皮膜構造に関するさまざまな検討が行われた結果、溶融亜鉛と地鉄との界面反応機構に関する研究も大きく進歩した。

本節では、溶融亜鉛めっき鋼板における合金化反応に関する研究を中心に、ここ 10 年間の技術的変遷を概説する。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスでは、Al を少量

添加した溶融亜鉛中に鋼帯を連続的に浸漬し、鋼板表面に Fe-Al 系の金属間化合物をいったん形成させた後、鋼板を 750~850K 程度に短時間加熱することによって溶融亜鉛と地鉄との間に合金化反応を起こさせ Fe-Zn 金属間化合物からなる皮膜を形成させる。

めっき原板の開発が進み、種々の鋼板が溶融亜鉛めっきされるようになると、上記合金化反応は地鉄表面の組織や組成の影響を大きく受けることが明らかになった。その一例が溶融亜鉛めっき鋼板の合金化過程で局所的に発生する Outburst 反応である。Outburst 反応については従来からその存在が知られていたが、特に結晶粒界部が清浄な IF 鋼 (Interstitial Free Steel) に顕著にみられること、その分布が地鉄のフェライト結晶粒界の分布と対応することなどから、反応性の高い地鉄結晶粒界部で優先的に起こる Fe-Zn 合金化反応であることが報告された。さらに、表面に Fe-Al 系金属間化合物層をあらかじめ厚く形成させた鋼板を溶融亜鉛中に浸漬したところ、Fe-Al 系金属間化合物層中への Zn の拡散が観察されたこと、Outburst 反応開始後 Fe-Al 系金属間化合物の破片が周囲の亜鉛相中に飛散したと考えられる組織が観察されたことなどから、以下の反応機構が提唱された。

鋼板が Al を含む亜鉛浴に浸漬されると、前述したように溶融亜鉛-地鉄界面には Fe-Al 系金属間化合物が形成される。時間の経過とともに Zn が上記 Fe-Al 系金属間化合物層中を地鉄に向かって拡散し、特に清浄な地鉄結晶粒界部では鋼板内部まで拡散浸透する。こうして地鉄結晶粒界内部に浸透した Zn は Fe-Zn 系金属間化合物を形成し、体積膨張を引き起こす。その結果、粒界直上に存在する Fe-Al(-Zn) 系金属間化合物層に亀裂が入り、この亀裂を通じて溶融亜鉛が侵入するため、急激な Fe-Zn 合金化反応すなわち Outburst 反応が引き起こされる。

上記機構は、従来から提唱されている Fe-Al 系金属間化合物と溶融亜鉛との反応による Fe-Zn 系金属間化合物の発生とは異なり、局所的な、しかも急激な Outburst 反応を良く説明している。合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造プロセスにおいては極めて短時間の熱処理により Fe-Zn 皮膜が形成されるため、上記 Outburst 反応が皮膜形成に重要な役割を果たしていることが予想される。

一方、Fe-Al(-Zn) 系金属間化合物の形成および地鉄のフェライト結晶粒上における合金化反応についても検討が進められている。浴への浸漬により、溶融亜鉛-地鉄界面に形成される Fe-Al(-Zn) 系金属間化合物は $Fe_2Al_{(5-x)}Zn_x$ なる組成を持つ化合物であり、浴条件 (浴中 Al 濃度・浴温・浸漬時間など) によりその組成や結晶形態さらには地鉄上での分布状態が変化することなどが報告されている。さらに、地鉄フェライト粒の結晶方位と上部に形成される Fe-Zn 系金属間化合物 (と結晶) の成長方位との間に特定の方位関係が存在することも明らかにされた。しかしながら、Fe-Al(-Zn) 系金属間化合物と溶融亜鉛との反応により Fe-Zn 系金属間化

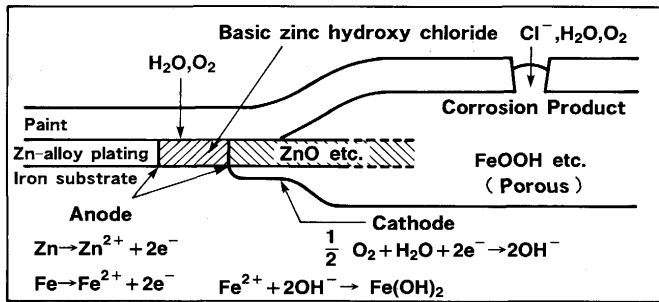


Fig. 6.25. Under-film corrosion mechanism of zinc-alloy plated steel sheets for autobody. (K. Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, 76 (1990), p. 1317)

化合物が核発生する機構に関しては、いくつかの説が提唱されてはいるものの、現在のところ定説はなく、今後の解明に期待したい。

従来から、Zn-Fe 二元系の反応では地鉄側から Γ , Γ_1 , δ_1 および δ_2 となる Fe-Zn 系金属間化合物が形成されることが知られている。合金化溶融亜鉛めっき鋼板では皮膜自体が薄く、しかも δ_1 相主体の皮膜であるため、特に地鉄界面近傍の皮膜構造に関しては必ずしも統一した見解が得られていなかった。しかし、最近の研究により Ti-IF 鋼では Γ_1 相が 823 K 以下の温度域で δ_1 相と Γ 相の界面に形成されることが、P 添加鋼では Γ 相の発生が遅延される結果、 Γ_1 相が先に現れることなどが報告されている。さらに、分析電子顕微鏡を用いた界面構造の研究も国内外で行われるようになってきた。このように、本分野における最近 10 年の研究の進歩は皮膜解析手法の進歩に負うところが大きく、今後も新たな視点からのアプローチが望まれる。なお、 δ 相についても包晶温度以下の温度域で発生・成長することが報告されており、合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける反応機構が次第に明らかになりつつある。

最後に、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板における合金化反応について述べる。これまで、鋼中 Si, Mn, P などの強化元素が合金化反応へ及ぼす影響に関して多くの検討がなされている。特に P 添加により合金化速度が著しく低下し、上述したように Γ 相の成長も抑制されることが報告されており、P の粒界偏析により Outburst 反応が抑制されるためと説明されている。しかしながら、鋼中 P 量の増加に伴って、 δ 相の発生状態も変化するところから、地鉄フェライト粒上に形成される Fe-Al-Zn 金属間化合物自体が変化しているとの報告もなされている。

このように、ここ 10 年の間に溶融亜鉛と地鉄との界面反応機構がしだいに明らかになってきたが、得られた知見の多くは着実に実操業に生かされつつある。さらに、Fe-Zn 合金化反応を速度論的(定量的)に記述する試みも国内外で行われており、実操業への応用が期待される。

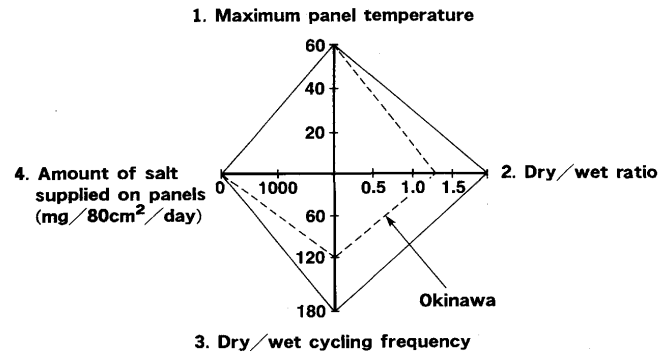


Fig. 6.26. Concept of simulating actual environments. (Exposure in Okinawa island) (T. Sakauchi: Proc. Galvatech '89, (1989), p. 528)

6.5.3 腐食機構と評価法

(1) 自動車車体用表面処理鋼板の腐食

北米などの腐食環境の厳しい地域での車体耐久使用をめざし車体防錆目標は高度化し、1980 年代の終わりには 5-10 対応と呼ばれる耐外観腐食 5 年、耐孔あき腐食 10 年の要求設定に至った。そもそもは北米、欧州で冬期路上凍結防止のために融雪塩が散布されたのを契機に、塩害腐食が社会問題化し、1970 年代後半以降自動車車体に Zn 系めっき鋼板が本格的に使用され始めた。その間、自動車車体用鋼板の腐食機構に関する研究が精力的に行われ、かつ飛躍的な進歩を見るに至った。

事実上、問題視すべき重要度から車体腐食を形態的に分類すると塗膜下腐食 (Under-film corrosion) と孔あき腐食 (Perforation corrosion) に大別される。この内、前者は外観腐食 (Cosmetic corrosion) の一種でドアやフェンダーの外表面等直接目に触れる車体外面に発生するものであり、錆を伴った塗膜ふくれである。一方、後者はドア内面のヘム加工部など鋼板合わせ部に起こりやすい。

① 塗膜下腐食機構

これまで車体に使用されている各種 Zn 系めっき鋼板に共通する大気中での腐食機構を Fig. 6.25 に示す。腐食は塗膜キズ(欠陥)部から開始し、塗膜下を這うように進行する。この時、腐食先端ではまず地鉄に先行してめっきが腐食する。めっきは腐食初期に $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ (塩基性塩化亜鉛) を形成し、最終的に ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ へと変化する。 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の形成に遅れて地鉄が腐食し始める。地鉄は腐食初期に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を生成し、最終的にポーラスな Fe_3O_4 , FeOOH へと変化する。

ここで、めっきの腐食初期においてめっき腐食先端がアノードとなり、めっき中から主として Zn がアノード溶解し $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の形成が起こる。また、腐食先端近傍でのカソード反応は酸素還元反応であり、この全反応は次の式で表せる。

