

Zn-Co-Cr-Al₂O₃分散めっきの皮膜構造と 複合サイクル試験による変化

前田 千寿子*・妻鹿 哲也*・下村 順一*・黒川 重男*

Change in Microstructure of Zn-Co-Cr-Al₂O₃ Composite Coating by Cyclic Corrosion Test

Chizuko MAEDA, Tetsuya MEGA, Junichi SHIMOMURA and Shigeo KUROKAWA

Synopsis : The microstructure and chemical state of Zn-Co-Cr-Al₂O₃ composite coating before and after the cyclic corrosion test (CCT) were investigated by electron microscope, X-ray photoelectron spectrometer, and electron probe micro analyzer. The coating layer consisted of a Zn matrix containing super-saturated Co and dispersed particles of cohesive Al₂O₃, Cr₂O₃, Cr(OH)₃ coordinating SO₄. The dispersed particles existed uniformly in a regular matrix in coatings formed in electrolytes with lower concentrations of dispersed Al₂O₃ particles and Cr-ions, while the matrix was dendritic and the dispersed particles concentrated along the dendrite arms in coatings formed in electrolytes with higher concentrations of Al₂O₃ particles and Cr-ions. The main corrosion products of the composite coating after the CCT were ZnCl₂·4Zn(OH)₂ and ZnO, which is similar to that with conventional Zn coatings, but the amount of the Zn rust is less than that with conventional Zn coatings. Fine networks of ZnCl₂·4Zn(OH)₂ grew in the coating in the vicinity of the steel substrate during the CCT. A region of highly-condensed dispersed particles existed between the ZnO layer and the residual coating layer. It is considered that ZnCl₂·4Zn(OH)₂ formed uniformly by the local cathodic reaction of Co, and the existence of the protective region of dispersed particles gave high corrosion resistance to the composite coating.

Key words : protective coating ; plate ; microscopy ; phase analysis.

1. 緒言

亜鉛めっきは優れた耐食性を示ししかも経済的であるため、防錆めっきとして広く利用されている。とくに自動車車体用として、耐食性ととも加工性、スポット溶接性、塗装性、密着性などのニーズに合わせて種々の亜鉛系合金めっき鋼板が開発、実用化されている。一方、これらのめっき層中にアルミナ、シリカなどの酸化物コロイド粒子を分散共析させた分散めっき鋼板では、ベースめっきの特性に分散粒子のもつ耐食性、耐摩耗性、耐熱性などの諸特性を付与することが期待できるので、次世代の防錆鋼板として注目されている¹⁻⁴⁾。

めっきの耐食性は、多くの場合赤錆発生率、アノード分極挙動、腐食生成物の変化量などマクロ的測定で評価されている。しかし粒界腐食や異相間短絡による局部腐食に見られるように、腐食の進行にはマイクロなめっき層構造のおよぼす影響が大きいので、組織的な側面からの評価も併せて行う必要がある。

本報では、優れた無塗装耐食性および塗装後耐食性を示すことが報告されている硫酸浴Zn-Co-Cr-Al₂O₃分散めっき鋼板⁵⁾の組織観察を中心に、Znと添加元素の析出挙動および複合サイクル試験における腐食挙動を解析した。

2. 実験方法

2.1 試料

硫酸塩浴にCo²⁺、Cr³⁺およびAl₂O₃コロイド(Bohmite: 公称粒径30~50nm)を添加し、水平流動セルで軟鋼冷延板に電気めっきした。使用しためっき浴組成をTable 1に示す。浴中のCr³⁺とAl₂O₃濃度が低い電解液A、高い電解液BおよびCo²⁺、Cr³⁺、Al₂O₃のいずれも添加しない電解液Cを用い、それぞれから試料A、B、Cを作製した。電解条件は浴温323K、電流密度7500A/m²、pH2.5~3(試料A、B)および1.4~1.8(試料C)とした。めっき付着量は30g/m²とした。

試料の耐食性は、308Kで3.6ksの塩水(5%NaCl)噴霧、323Kで21.6ksの乾燥、相対湿度95%の雰囲気にて323Kで3.6ksの放置を1サイクルとする21サイクルの複合サイクル試験(CCT: Cyclic Corrosion Test)で評価した。

Table 1. Chemical element compositions of electrolyte (g/l).

Specimen	Zn ²⁺ as ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Co ²⁺ as CoSO ₄ ·7H ₂ O	Cr ³⁺ as Cr ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ O ₃	Na ⁺ as Na ₂ SO ₄
A	90	21	7	4	0
B	90	21	45	12	0
C	90	0	0	0	3

平成7年7月31日受付 平成7年9月25日受理 (Received on July 31, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasakidori Mizushima Kurashiki 712)

2・2 めっき皮膜の構造解析

めっき皮膜の組成は、Zn, Co, Cr, Al₂O₃についてはめっき層を2.4NのHCl溶液で溶解し、微量に存在するFeについてはめっき層を5%NaOH-2%トリエタノールアミン溶液中で電解した後、ICP発光分光法で定量した。

めっき皮膜中に共析した添加元素のうち、Co, Crの結合状態はX線光電子分光法(XPS)におけるCo2p(X線源: AlK α), Cr2p(同: MgK α)ピーク位置から、Al, SについてはX線マイクロアナライザー(EPMA, 加速電圧: 15kV, 試料電流: 0.1 μ A)におけるK β バンドピーク形状から評価した。めっき皮膜内部のXPS分析では、Ar⁺イオンスパッターによる金属イオン還元の影響を避けるため、装置内の試料準備室に#320エメリー紙を取り付け、3 \times 10⁻⁸Paの高真空中で試料ホルダーを固定した試料挿入棒を前後に20回動かすことにより試料を研磨した後測定した。

分散粒子の分布、CCTによる腐食の進行状況を評価するため、めっき皮膜のバルク断面をマイクロトム装置に取り付けたダイヤモンドナイフで切削後、直ちに走査型電子顕微鏡(SEM)に装入し、加速電圧3~5kVで観察し、さらに加速電圧20kVでエネルギー分散型X線分析装置(EDX)により元素分析した。分散粒子の二段レプリカ試料をめっき表面から作製し、200kV透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。

3. 実験結果

3・1 CCT前のめっき皮膜の構造

めっき皮膜の組成定量結果をTable 2に示す。いずれの試料も主成分はZnで、めっき層のX線回折パターンはZn(hcp構造)のみの存在を示した。めっき皮膜中のCr, Al₂O₃濃度は、電解浴中のCr³⁺, Al₂O₃濃度の順序に一致して試料C, A, Bの順に高い。しかしめっき皮膜中のCo濃度は、試料Aと試料Bで浴中Co²⁺濃度が等しいにもかかわらず後者のほうが高い。

Table 2. Chemical composition of the coatings (mass%).

Specimen	Zn	Co	Cr	Al ₂ O ₃	Fe
A	97.60	0.89	1.04	0.42	0.05
B	88.04	3.56	6.24	2.04	0.12
C	99.95	0	0	0	0.05

各めっき表面の形態をFig. 1に示す。試料A, Bでは辺長数 μ mの角錐状のZn結晶上に数100nm ϕ の不定形の分散粒子がほぼ均一に析出しているのが観察される。Cr³⁺, Al₂O₃添加量の多い試料Bでは、めっき表面での分散粒子の堆積量も多い。試料Cでは六角板状のZn結晶が約1 μ mの領域内で板面同士が互いに平行に配列しているのが観察される。Fig. 2に試料Aから抽出した分散粒子のTEM像およびEDXスペクトルを示す。約50nm ϕ の粒子が多数凝集しており、EDXスペクトルにはCr, Al, S, Znのピークが認められるが、Coは検出されなかった。電子線回折ではハローパターンのみが観察され、分散粒子が無定形構造であることを示している。

試料A, BのCo2p, Cr2pのXPSスペクトルをFig. 3に示す。標準試薬のピーク位置との対比から、めっき皮膜中でCoは金属状態であるのに対し、CrはおもにCr₂O₃とわずかなCr(OH)₃として存在すると推定される。Al, SのEPMA-Kバンドスペクトルを標準試薬のスペクトルとともにFig. 4に示す。AlはK β_1 ピークの高波長側へのシフトとサテライトピーク(K β_1')の存在からAl₂O₃, Sはサテライトピーク(K β_1')の存在から硫化物形ではなくSO₃またはSO₄のような硫酸根形で存在すると推定される。以上から分散粒子はAl₂O₃, Cr₂O₃, Cr(OH)₃に硫酸根が配位した複合凝集体として析出していると考えられる。

Fig. 5にめっき皮膜中のCo濃度と母相Znの格子定数の関係を示す。室温におけるCoの固溶限は0.03mass%以下⁹⁾であるが、3.56mass%(試料B)までのCoの増加に対して直線的にa軸は増加、c軸は減少しており、Fe, Niなど他の鉄族

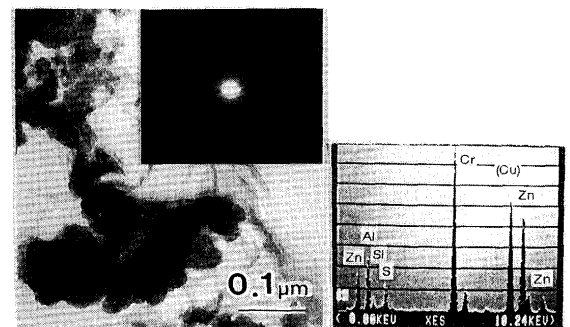


Fig. 2. TEM bright field image and EDX spectrum of dispersed particles in the specimen A.



Fig. 1. SEM images of the specimens A(a), B(b) and C(c).

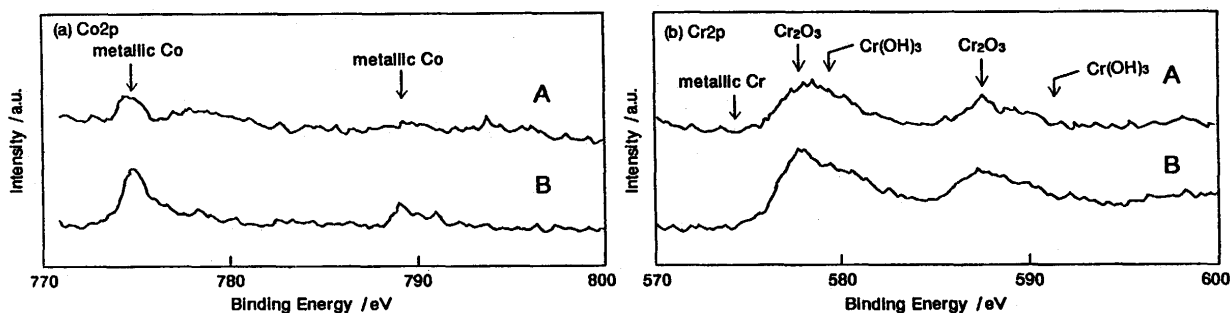


Fig. 3. XPS spectra of Co2p (a) and Cr2p (b) levels for the specimens A and B.

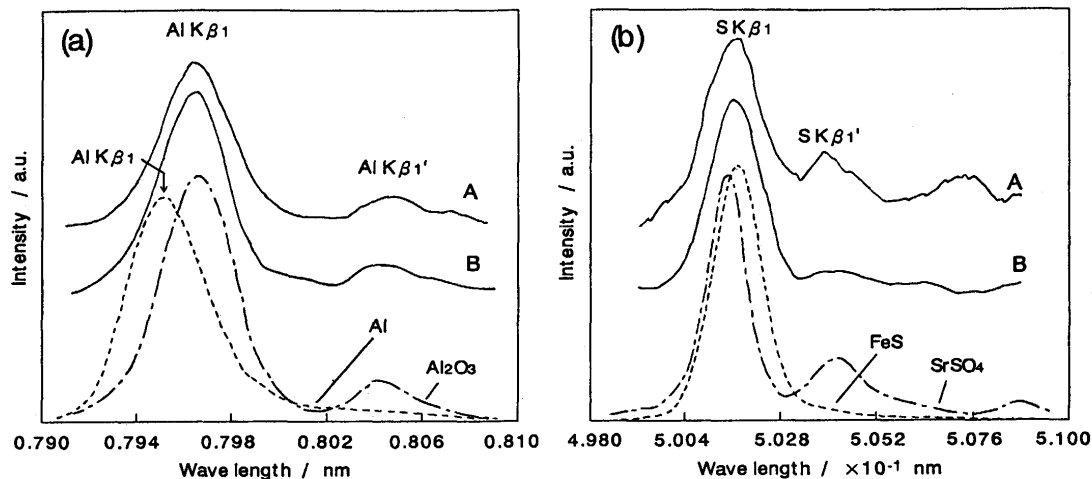


Fig. 4. EPMA K-band spectra of Al (a) and S (b) of the specimens A and B.

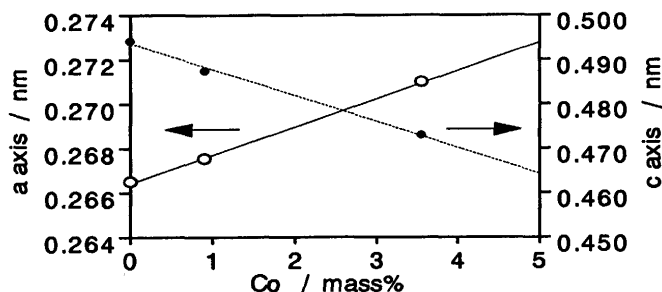


Fig. 5. Relation between lattice spacings of matrix Zn and Co concentration.

金属のZnへの固溶による変化^{7,8)}と同様の傾向を示すことから、Coは試料A, Bの母相Zn中に過飽和に固溶していると考えられる。

Fig. 6は試料Aの断面のSEM-2次電子像と像中の番号位置からのEDXスペクトルである。黒色領域2からのみAl, S, Cr, Oのピークが検出されるので、黒色領域が分散粒子、灰色領域が母相Zn(Co)に対応する。分散粒子は約0.1~0.5 μ mの拡がりをもつ領域に凝集し、めっき厚さ中央部で凝集領域がやや大きい。一方試料Bでは、Fig. 7に示すように母相Zn(Co) (灰色領域)が鋼板との界面から表面に向かってデンドライト状に成長しており、試料Aとはめっき組織が異なっている。分散粒子(黒色領域)は母相デンドライト状

結晶の隙間を埋め尽くして析出しており、分散粒子の分布状態も試料Aとは大きく異なる。

3・2 CCT後の腐食生成物とめっき皮膜の構造

Fig. 8はCCT後のめっき皮膜のX線回折パターンである。いずれの試料も腐食生成物はZnCl₂・4Zn(OH)₂が主体であり、水溶液中の塩化物生成pH域を示すpH-pCl (pCl = -log(Cl⁻))⁹⁾から平衡論的に推定される相と一致する。ZnCl₂・4Zn(OH)₂ピーク強度の比較から、試料Cが最も腐食が進行しており、ZnCl₂・4Zn(OH)₂以外にもZnO, FeOOHおよびd \approx 約0.7nm近傍の非晶質と推定される物質のピーク(◎印)が認められる。試料Bでは試料AよりZnCl₂・4Zn(OH)₂がわずかに多いが、ZnO, 非晶質ピークは存在せず↓印ピークがわずかに観察される。これらの↓ピークはすべて、NaZn₄Cl(OH)₆SO₄(六方晶, a=0.837nm, c=1.305nm)¹⁰⁾に一致した。

Fig. 9に試料Aの表面に観察されるCCT後の腐食生成物の2次電子像を示す。aの六角板状物質は黒色錆領域に、bのコケ状物質は白色錆領域に観察される。試料A, B間で腐食生成物の形状に違いは認められなかった。電子線回折から、物質a, bはそれぞれZnCl₂・4Zn(OH)₂および結晶性の低いZnOと同定された¹¹⁾。非晶質, NaZn₄Cl(OH)₆SO₄については、その形状を明らかにすることはできなかった。

Fig.10は試料AのZnOが観察された領域(白色錆領域)のめ

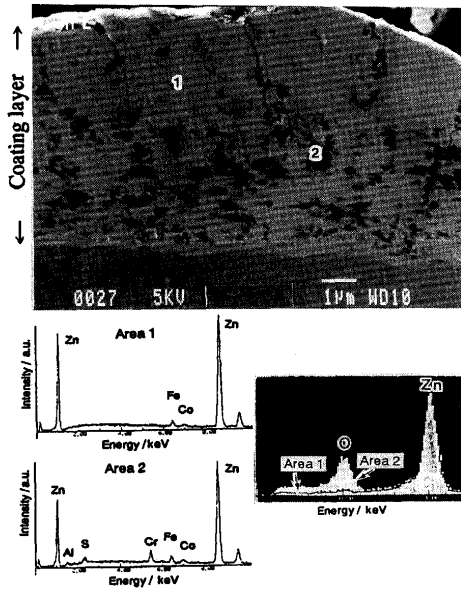


Fig. 6. Cross sectional SEM image and EDX spectra of the specimen A. Nos. 1 and 2 indicate the analyzed positions with EDX. Right-hand EDX spectra show lower energy region normalized by the intensities of Zn-L peak.

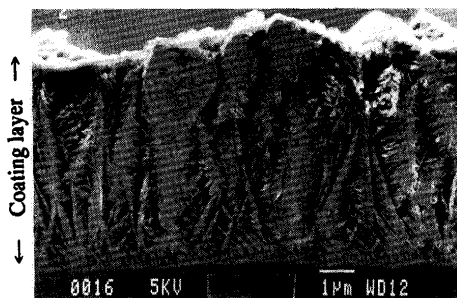


Fig. 7. Cross sectional SEM images of the specimen B.

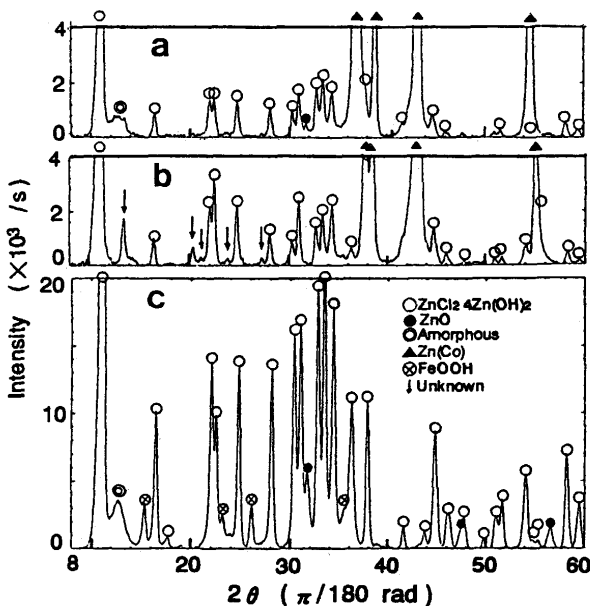


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the specimens A(a), B(b) and C(c) after CCT.

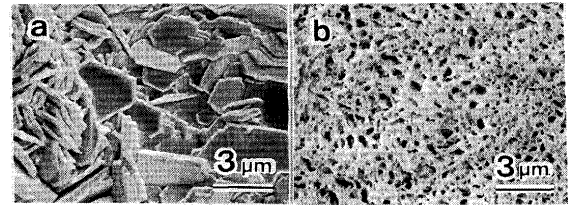


Fig. 9. SEM micrographs for Zn rust of the specimen A after CCT. (a): Black rust area, (b): White rust area.

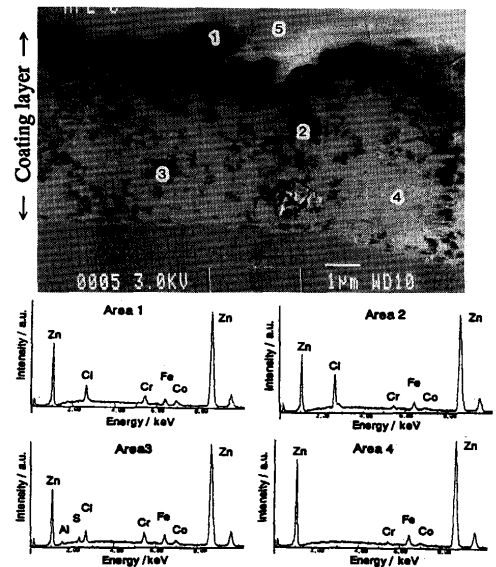


Fig. 10. Cross sectional SEM image and EDX spectra of the specimen A after CCT. Nos. 1-4 indicate the analyzed positions with EDX.

つき層断面の2次電子像と番号位置でのEDXスペクトルである。図中領域5がZnO主体の腐食生成物である。EDXスペクトルはどの領域においてもCrが存在していることを示すが、2次電子像には平均原子番号の違いに起因するコントラストが生じるので、めっき残部の黒色領域(領域1, 3), 明灰色領域(領域4)はそれぞれ分散粒子, 母相Zn(Co)に対応すると推定される。明灰色領域からCrが検出される原因は、コントラストの主因である反射電子の加速電圧3~5 kVでの発生領域に比べEDXで検出される特性X線(加速電圧20kV)の発生領域が深いためであろう。めっき残部には、これら以外に両者の中間コントラストの領域2が存在し、Clが他の領域より多く検出された。領域2と同じコントラストの数 $\mu\text{m}\phi$ の領域でCl/Zn(mol比)をEDXで定量したところ、ほぼ0.4であった。よって領域2は $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Cl/Zn=0.4)に対応すると推定される。このような暗灰色領域はめっき層中に離散的に鋼板との界面近傍まで分布していることから、3次元的にはネットワーク状に広がっているものと推定される。最表面に存在するZnO領域とめっき残部の界面は凹凸が大きく、めっき残部の凸領域に黒色領域が集中していることから、分散粒子が多量に存在してい

ると判断される。

Fig.11は試料Bの白色錆領域におけるめっき層断面の2次電子像と番号位置でのEDXスペクトルである。ZnO生成領域(領域1)とめっき残部の界面の凹凸が大きく、めっき残部の凸領域(領域2)で分散粒子の濃度が高いことは試料Aと同様である。この試料では、ZnCl₂・4Zn(OH)₂に対応する暗灰色領域(矢印)がデンドライト状結晶全体に分布しており、しかも領域3~5のいずれからもClが同等に検出されることから、ZnCl₂・4Zn(OH)₂は試料Aよりさらに緻密に分布していると推定される。

なお、試料A, Bともに表面の大半は黒色錆のZnCl₂・4Zn(OH)₂領域であるが、そのめっき層断面は、最表面すべてがZnCl₂・4Zn(OH)₂に覆われている以外は、Figs.10, 11に示したように白色錆領域(ZnO)のめっき層残部とはほぼ同様であった。

Fig.12は試料Cの白色錆領域におけるめっき層断面の2次電子像である。鋼板との界面までClが検出されず、Znめっき層も観察されなかったため、めっき層がすべてZnO主体の腐食生成物に変化したものと推定される。この近傍では局

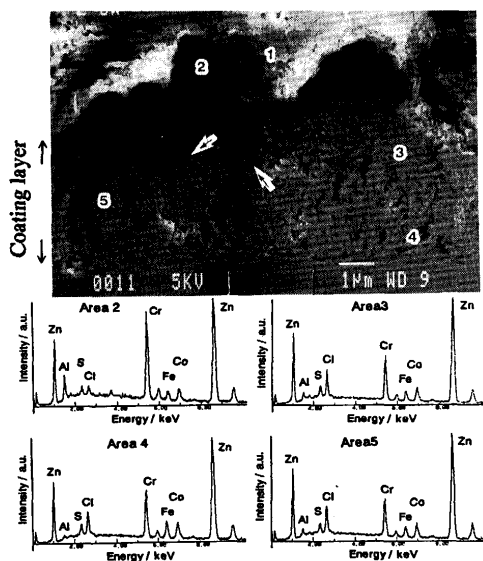


Fig. 11. Cross sectional SEM image and EDX spectra of the specimen B after CCT. Nos. 1-4 indicate the analyzed positions with EDX.

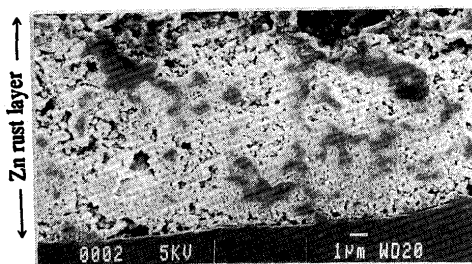


Fig. 12. Cross sectional SEM images of the specimen C after CCT.

部的にZnCl₂・4Zn(OH)₂の下にZnめっき層が残存している領域も観察され、腐食の進行は試料A, Bに比べて不均一である。

4. 考察

4・1 Zn-Co-Cr-Al₂O₃分散めっきの電析挙動

めっき皮膜の構造解析から(1)分散粒子はAl₂O₃, Cr₂O₃, Cr(OH)₃に硫酸根が配位した無定形の複合凝集体であること、(2)Coは金属Zn中に過飽和に固溶していること、(3)試料AとBではめっき層の組織が異なっており、Cr³⁺, Al₂O₃添加量の多い後者では母相Zn(Co)がデンドライト状に成長することがわかった。

まずAl₂O₃, CrとZn, Coとで析出状態が異なる理由について考察する。電解液中のCr, Zn, Coの298Kでの標準電極電位は順に-0.763, -0.744, -0.277Vであるから¹²⁾, Coが最も電析しやすく、Crが最も電析しにくいといえる。一方、電解液中での金属イオンの安定領域を示す水酸化物生成臨界pHはCr³⁺, Zn²⁺, Co²⁺の順に、4.2(Cr₂O₃の場合は2.7), 5.5, 6.3と大きくなる¹²⁾。一般に、電解中のカソード近傍では水素の析出により界面pHが上昇するので¹⁴⁾, 電位が卑でしかも水酸化物生成臨界pHが最小のCr³⁺が酸化物や水酸化物に変化する。一方Al₂O₃は水溶液中における安定領域がpH4.5~6付近であるが¹³⁾, 電解液中のSO₄²⁻やカソード近傍で生成するOH⁻によりコロイド表面電位が中和されるため凝集しやすくなっていると推定される。この結果、Fig. 2が示すようにCr₂O₃, Cr(OH)₃とともにヘテロ凝集して、カソード表面に吸着すると考えられる。これに対し、Zn²⁺とCo²⁺はCr³⁺より電位が貴でしかも水酸化物生成臨界pHも高いため、金属として析出しZn(Co)相を形成すると考えられる。

次に(3)について考察する。めっき後の試料表面は電解中のカソード表面をほぼ反映していると考えられるので、Figs. 2, 7が示すように電解中、試料Bでは分散粒子の複合凝集体がカソードのほぼ全面に吸着していると推定される。この結果Zn, Coの電析サイトは分散粒子凝集体の間隙に限定され、高い電流密度による局所放電が生じZn(Co)相がデンドライト成長すると考えられる。電解浴中のAl₂O₃, Cr³⁺, Co²⁺濃度一定の条件では、電流密度の上昇につれてCoの共析率の増加が観測されている⁵⁾。この現象は福島ら¹⁵⁾が述べているようにZn-Co系における異常型共析が正常型共析へ近づいた結果であると考えられる。よって試料Bの母相Zn中のCo含有率が試料Aより高くなっていた事実は、電流密度の上昇を裏付ける証拠であるといえる。

4・2 Zn-Co-Cr-Al₂O₃分散めっきの腐食挙動

3・2に述べたように、分散めっき(試料A, B)中ではZnCl₂・4Zn(OH)₂の生成領域が均一なネットワーク状に分布し、電気亜鉛めっき(試料C)に比べると、マクロ的には腐食が均一

に進行する。分散めっきにおいて均一に腐食反応が進行する要因について次に考察する。

Co含有率が5 mass%までのZn-Co合金めっきにおいては、本実験と同じ5% NaCl水溶液中での自然電極電位の上昇開始時間が純Znめっきより速く、CoがZn中で局部カソードとして働くことが報告されている¹⁶⁾。Co固溶量の高い試料Bのほうが、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の生成量がわずかに多くしかも生成状況が緻密であったことから、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ のネットワークの成因はCoが局部カソードとして働き腐食起点が分散したためであると考えられる。

他方分散粒子については、Zn-Co合金めっき皮膜中へのCr、 Al_2O_3 の添加により、アノード分極曲線に不動態域が現れることが報告されている¹⁷⁾。Fig.10および11に示すように、ZnO主体の腐食生成物とめっき残部の界面には、分散粒子のリッチな領域が存在していた。これはZnOへの腐食が進行しても分散粒子がZnOには取り込まれず、界面に取り残されてきた領域であると推定される。アノード分極挙動から推定すると、これらの分散粒子がZnからZnOへの変化に対するバリヤとして働いたと考えられる。

Zn-Co-Cr- Al_2O_3 分散めっきが電気Znめっきに比べ、CCTに対して高い耐食性を示すのは、固溶Coにより $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の均一なネットワークが形成されることと、分散粒子によりZnOへの腐食が抑制されることがおもな理由であると考えられる。

5. 結言

Zn-Co-Cr- Al_2O_3 分散めっきの複合サイクル試験前後の皮膜構造変化を観察し、以下の結論を得た。

(1)めっき皮膜中の共析成分のうち、分散粒子は Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $Cr(OH)_3$ に硫酸根が配位した無定形の複合凝集体として存在し、Coは母相Zn中に過飽和に固溶しZnの格子定数を変化させる。

(2)電解液中の分散質濃度が低い場合、分散粒子はめっき皮膜中に均一に存在するが、高い場合はめっき皮膜はデンドライト状組織となり、Coの共析率が増加する。これはカソード表面の吸着分散粒子が増加することによるZn、Coの析出面積の減少およびその結果生じる実質的な電流密度の上昇が原因と考えられる。

(3)腐食反応により、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ はめっき皮膜中を均一なネットワーク状に鋼板との界面近傍まで拡がる。Co固溶量が高い皮膜のほうが $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の生成領域は緻密である。

(4)ZnO主体の腐食生成物とめっき残部の界面には分散粒子のリッチな領域が存在しており、この領域でZnOへの腐食の進行が抑制されていると考えられる。

文 献

- 1) 山崎文男, 和田幸一, 新藤芳雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S1197.
- 2) 平松 実, 川崎仁士, 小見 崇, 中山 豊: 金属表面技術, **38** (1987), 12.
- 3) 西村一実, 三吉康彦, 羽田隆司: 金属表面技術, **38** (1987), 217.
- 4) 海野 茂, 大和康二, 木村 肇, 市田敏郎: 鉄と鋼, **73** (1987), S424-426.
- 5) 黒川重男, 望月一雄, 森戸延行, 市田敏郎: 材料とプロセス, **5** (1992), 1719.
- 6) W.M. Peirce: Trans. AIME, **68** (1923), 779.
- 7) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡一秀, 原 富啓, 本間俊之: 鉄と鋼, **72** (1986), 954.
- 8) 近藤和夫: 鉄と鋼, **77** (1991), 886.
- 9) W. Feitknecht: Chem. Ind., (1959), 1102.
- 10) I. Odnezall and M. Westdahl: Corr. Sci., **34** (1992), 1231.
- 11) 前田千寿子, 妻鹿哲也, 高橋伸治, 下村順一, 黒川重男: 材料とプロセス, **7** (1994), 1490.
- 12) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, New York, (1966), 262, 326, 409.
- 13) 同上, 172.
- 14) 福島久哲, 秋山徹也, 李 在夏, 山口雅彦, 東 敬: 金属表面技術, **33** (1982), 574.
- 15) 福島久哲, 秋山徹也: 表面技術, **41** (1990), 888.
- 16) 有賀慶司, 神田勝美: 鉄と鋼, **66** (1980), 29.
- 17) 大和康二, 海野 茂, 安田 顕, 市田敏郎: 表面技術, **40** (1989), 162.