

論 文

UDC 669.146.99-416 : 669.586.5 : 669.748 : 620.193.272
: 621.791.763 : 621.791.011

Zn/Mn 二層めつき鋼板について*

門 智**・鮎沢 三郎***・渡辺 孝***

Studies on Zn/Mn Electroplated Steel Sheets

Satoshi KADO, Saburo AYUSAWA, and Takashi WATANABE

Synopsis:

As a result of extensive study, a new Zn (under layer)/Mn (top layer) coated steel sheet having excellent corrosion resistance, formability and weldability has been developed. The corrosion resistance of this dual coating is superior to those of other single layer coatings or alloy coatings especially in the environment of salt water.

The layers of Zn and Mn, being electrochemically baser than steel, protect the steel substrate effectively. Besides it has been confirmed that the corrosion products of Mn form a sort of film which acts as a protective barrier.

1. 結 言

冷延鋼板に各種金属被膜を施したいいわゆる表面処理鋼板は重要な工業材料として現在広く使用されている。亜鉛めつき鋼板はその中でも代表的なものであるが、溶融亜鉛めつき鋼板では、厚めつきのため耐食性にすぐれていても溶接性、あるいは熱履歴のためプレス成型性に難点があり、また、熱の影響を受けない電気亜鉛めつき鋼板では成型加工性がよく、薄目付にすれば溶接性はよくなるが、耐食性が不十分となる。そこで、筆者らは冷延鋼板の有する成型加工性、溶接性などの諸特性をできるだけ損うことなく、従来の亜鉛めつき鋼板に比し、耐食性のすぐれた表面処理を求めて広角度から検討した結果、全く新規な Zn/Mn 二層めつき鋼板を開発するに至った。本報では、この二層めつき鋼板の基本的な特性の一つである耐食性についてこれまでの知見を報告する。

2. Zn/Mn 二層めつき鋼板の開発

冷延鋼板の諸特性を損うことなく、防錆、防食被覆によりその耐食性を向上させるためには、被覆厚みが薄くても高耐食性である表面被覆が好ましい。このため、従来の単一めつきを離れて多くの合金めつきが検討され、

例えば図 1 に示すように水溶液から電析析出し得る各種金属の組み合わせによる合金めつきが検討されてきた。しかしながら、合金系被覆は一般的に目的とする組成を均一に得るためのめつき条件が工業的に得がたいことが実用上の大きな障害となっており、また Zn 系合金めつきについては塗装下地用被覆としての成功例もみられるが²⁾³⁾、裸の耐食性についてはまだ十分とは言えない状況にある。Zn 系の合金めつきについては、基本的に ZnO+Zn(OH)₂ 層の保護性により、大気腐食に対する抵抗性を期待していると表現できるので⁴⁾、合金化によつて大幅に耐食性を向上できる可能性は少ないとみられる。このことは溶融亜鉛めつきにおける各種金属の添加効果をみても明らかなことである⁵⁾。

そこで、薄くて、均一な被覆を形成し得る単一金属の電気めつきによる多層めつき、特に、二層めつきについて検討することにした。水溶液から電析し得る金属を電気化学的に卑な金属と電気化学的に貴な金属とに類別し、その組み合わせから二層めつきの可能性を図示すれば図 2 のごとく、4 通りの場合で表せる。これらの組み合わせによる二層めつきを冷延鋼板上に施し、その耐食性を塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) により確かめた。比較材としては、同一厚みの亜鉛めつき鋼板を用いた。この

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 2 月 25 日受付 (Received Feb. 25, 1980)

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (現 : CBMM インターナショナルリミタード) 理博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp. Now CBMM Internacional LTDA)

*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Product R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

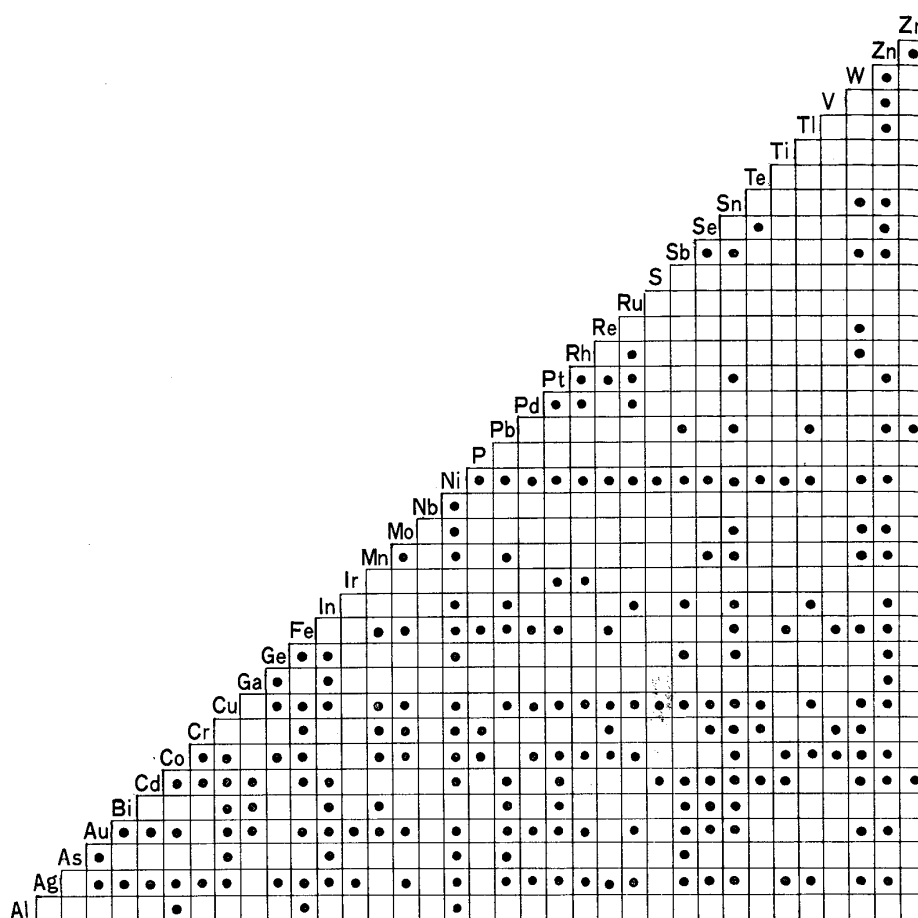
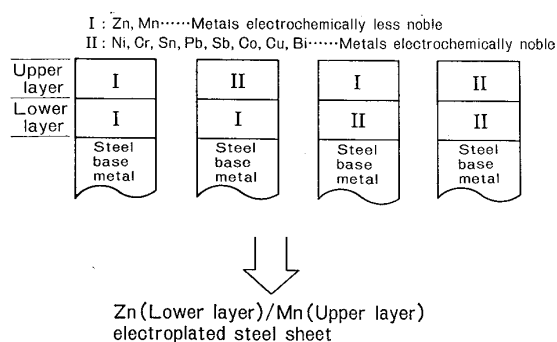
Fig. 1. Electrodeposited binary alloys obtained from aqueous solution¹⁾.

Fig. 2. Combination of two-layer plating investigated.

結果、比較材に比し、最もすぐれた耐食性を示したのが電気化学的に卑なる金属同士の組み合わせである Zn (下層)/Mn (上層) からなる二層めつき鋼板であった。この場合、実用上は Zn および Mn めつき厚みは各々 $1.4 \mu\text{m}$ (約 10 g/m^2) 程度のものが、加工性、溶接性などの観点からもバランスのとれた被覆厚みであるが、ここでは耐食性の検討を主として二層めつきの意義を明確にするために行った。なお、Mn(下層)/Zn(上層) の場

合は Zn の腐食速度が大きく、Mn 層が露出すると局所的な皮膜欠陥部から素地の赤錆が急激に発生し、二層めつきとしての著しい効果は認められなかった。

3. 実験方法

3.1 めつき基板および電気めつき方法

0.8 mm 板厚の冷延鋼板 (JIS-SPCC 相当) を $5 \times 10 \text{ cm}$ の大きさに切断後、アルカリ脱脂、水洗、塩酸浸漬処理後さらに水洗し、めつきに供した。下層の Zn めつき、および上層の Mn めつきのめつき条件は次のとおりである。

Zn めつき ⁶⁾ :	浴組成	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240 g/l
		NH_4Cl	15
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	30
Mn めつき ⁷⁾ :	電流密度 D_k	10 A/dm ² , 浴温 : 常温, 対極 : Zn,	
	浴組成	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	120 g/l
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	75
		NH_4SCN	60
	電流密度 D_k	25 A/dm ² , 浴温 : 常温, 対極 : カー	

ボン,

各々のめつきは静止浴とし、極用距離は 50 mm とした。

3.2 めつき層の防食性能の検討

耐食性評価は塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) により行つた。また、防食効果の検討には零抵抗電流計によるカップリング電流の測定、腐食電流電位の経時変化の測定などの電気化学的方法によつた。

さらに、試験環境で生成されるめつき層表面の腐食生成物の効果を検討するために、X線回折法により保護皮膜としての腐食生成物の同定を試みた。

4. 実験結果と考察

4.1 Zn/Mn 二層めつき鋼板の耐食性

Zn および Mn を冷延鋼板上に種々の厚みにめつきし、また下層の Zn 付着量を 10 g/m^2 と一定にして上層の Mn を種々の厚みに二層めつきして、塩水噴霧試験に供した結果を図 3 に示す。この結果から明らかなように Zn の単層めつきに比し、同一厚みでの Mn めつきの耐食性ははるかにすぐれている。例えば付着量 20 g/m^2 の Zn めつきはおよそ 20 h 程度で赤錆が発生するが、同一付着量の Mn めつきは 500 h ぐらいまで赤錆は発生しない。しかしながら、同図から明らかなように、Zn/Mn 二層めつきになると Zn および Mn の単層めつきの耐食性よりもはるかに耐食性は向上し、例え

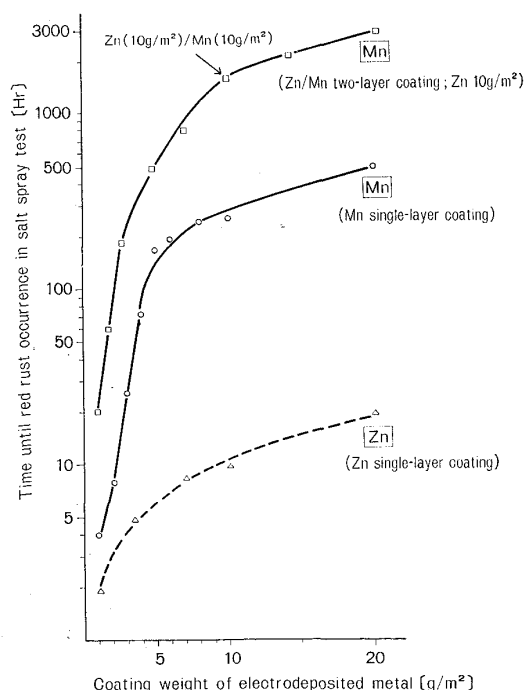


Fig. 3. Corrosion resistivity of Mn, Zn and Zn/Mn electroplated on steel sheet.

ば下層 Zn 10 g/m^2 + 上層 Mn 10 g/m^2 の合計付着量 20 g/m^2 の二層めつきの場合をみると 1500 h 以上も赤錆が発生しない。すなわち Zn/Mn 二層めつきの耐食性は Mn の単層めつきに比し、約 3 倍程度すぐれ、Zn の単層めつきに比し、約 70 倍以上向上しており、相乗効果となつていことが明らかである。これは塩水噴霧環境において、下層の Zn めつきの存在により上層の Mn めつきの地鉄に対する電気化学的防食作用が異なつたものになることを示している。

4.2 カップリング電流の測定結果

3% NaCl 中で Fe-Mn, Fe-Zn, Zn-Mn のカップリング電流を測定した結果を図 4 に示す。単位面積の試料を 1 cm 間隔で対向させ、測定した結果であるが、この結果から、次のことが明らかである。

すなわち、冷延鋼板上に直接 Mn めつきした場合に相当する Fe-Mn カップルでは、初期におよそ $300 \mu\text{A/cm}^2$ の大きなカップリング電流が流れるがやがて経時とともに $100 \mu\text{A/cm}^2$ くらいに安定するようになる。しかしながら、そのカップリング電流の平衡値は依然として高い値である。ところが、冷延鋼板上の Zn めつきに相当する Fe-Zn カップルでは、カップリング初期の値に比し、経時とともにカップリング電流はわずかに増大傾向を示し、やがて定常値を示すようになる。この値は $90 \mu\text{A/cm}^2$ くらいで Fe-Mn カップルよりも小さい値である。さらに、Zn と Mn のカップリングでは、そのカップリング電流は $20 \mu\text{A/cm}^2$ くらいの最小値を示し、安定したものとなつてい。これらのカップリング

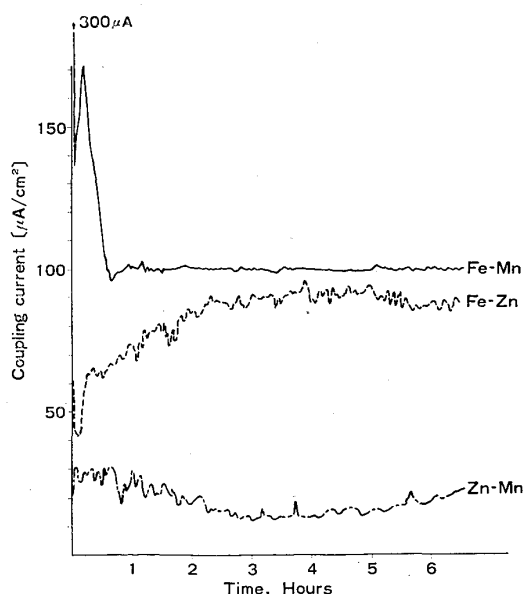


Fig. 4. Time behavior of the galvanic current for Zn, Mn coupled to Fe and Mn coupled to Zn in 3% NaCl.

電流の測定結果から、薄いめつき皮膜の場合、皮膜欠陥が存在、もしくは、発生すれば、冷延鋼板上の場合、Mn の直接めつきであれば急激なカップリングに基づく腐食反応が起こり、容易に Mn 層を消耗、損傷することが推定され、下層に Zn 層が存在すれば、Mn 層のみの欠陥の場合には Zn-Mn カップルにより、その反応は著しく抑制されるといえる。事実、Fe-Mn カップルの場合、Fe 上に茶褐色の Mn oxide が析出し、極めて活性な Mn と Fe の直接結合の場合には皮膜欠陥が存在すると危険なことを示している。このことは図 3 に示しためつき厚みと耐食性の関係において皮膜の連続性が良好となる 10 g/m^2 程度の付着量以上になると Mn 単層めつきの場合でも耐食性が極めてよくなることから明らかである。すなわち、Mn 層が一樣連続膜になるほど Mn 層固有の特性である耐塩水性がそのまま現れ、そのため耐食性が一段と向上するのである。以上のことから、Mn と Zn のように電気化学的に卑な金属が共存し、しかも、塩水環境において安定な Mn 層が上層に存在し、かつ、Mn めつき層に欠陥が存在、もしくは発生しても Zn-Mn カップルとなるように下層に Zn 層が存在することが、耐食性を向上させる上で大きな意味を有していることになる。

4.3 腐食電位の測定結果

Zn/Mn 二層めつきの耐食機能を検討するために、塩水噴霧試験に供試しながら、腐食電位の経時変化を観察した。図 5 はこの腐食電位の経時変化の様子である。金属 Zn の場合は、初期の腐食電位は Zn/Zn^{2+} に相当する -1.0 V 程度の電位を示すが、Zn めつきのように亜鉛層が腐食し、地鉄の赤錆が発生する時点では電位は貴側に移行する。

金属 Mn の場合にも初期の腐食電位は、 Mn/Mn^{2+} に相当する -1.4 V を示すが、直ちに電位は貴側へ移行し、 -0.3 V 付近の値で安定化する。これは Mn 表面が

Mn の褐色の緻密な腐食生成物によっておおわれ、保護層化しているためと考えられる。Mn めつきの場合も金属 Mn と同様の挙動を示すべきであるが、Mn めつき単独の場合は Mn/Mn^{2+} に相当する電位にとどまる時間が長く、電位が貴側へ移行した時点では地鉄の赤錆発生が認められる。これは既に述べたカップリング電流の測定結果からも明らかのように、Mn めつき層が薄い場合には皮膜欠陥などにより一樣連続膜になりにくいため、地鉄とのカップリングにより腐食電流が流れ、緻密な腐食生成物による保護層が局所的に形成されていないためと考えることができる。

一方、Zn/Mn 二層めつきの場合には、初期には金属 Mn 同様、 Mn/Mn^{2+} に相当する電位を示した後に貴側へ移行する。この場合、上層の Mn 層が存在する間は主として Mn 層が耐食性に寄与する。Mn 層は下層の Zn に対しても電気防食効果により Zn の白錆発生を抑制する。Mn 層が腐食により消失するとともに電位は今度は Zn/Zn^{2+} に対応した値に移行しはじめるとともに、Zn の白錆が認められるようになる。しかも Zn の腐食速度は Zn 単層めつきの場合と異なり、著しく遅いのが特徴である。これは Zn 上に Mn の腐食生成物である保護層が形成され、Zn の腐食速度を著しく抑制しているためと考えられる。

図 6 は塩水噴霧中における Zn 単層めつき層、Mn 単層めつき層および Zn/Mn 二層めつき層の腐食消耗量を測定した結果である。Zn 単層めつきの場合、Zn の腐食減量は時間に対し直線的であり、その腐食速度は約 $1.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ である。Mn 単層めつきの場合、初期には Mn 層表面に生成する緻密な保護層のため腐食速度は約 $8 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ と極めて遅いが、Mn 層の消失につれて皮膜欠陥が増加し、地鉄とのカップリングによる腐食電流が流れ、その腐食速度は速くなる。Zn/Mn 二層めつきの場合、上層である Mn 層の腐食速度は Mn 単層めつき

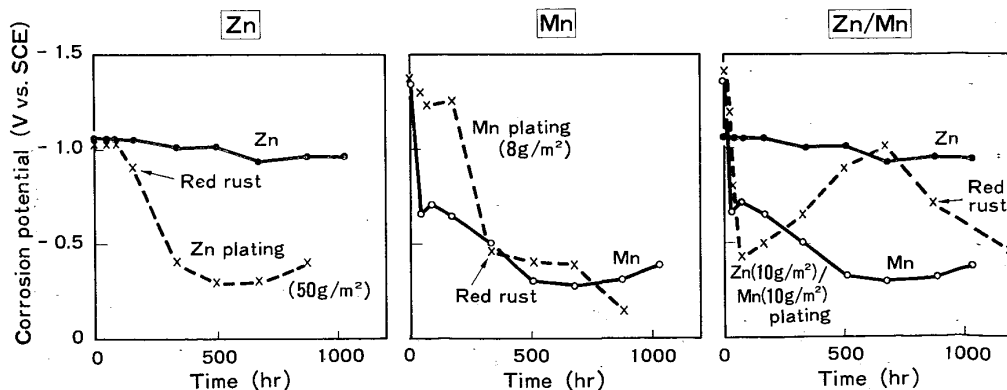


Fig. 5. Changes of corrosion potential in 5% NaCl by salt spray test.

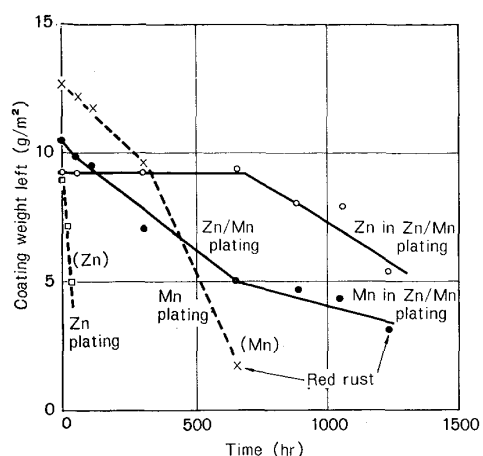


Fig. 6. Variations of coating weight by salt spray test.

の初期と同様に約 $8 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ と極めて遅く、Mn 層の消失につれて Zn 層の腐食が始まると Mn 層の腐食速度は更に遅くなる。Zn 層の腐食速度も Zn 単層めつきの場合と比べてはるかに遅く、抑制された腐食速度となっている。このため地鉄の赤錆の発生するまでの時間が画期的に延長され、すぐれた耐食性が得られている。このように Mn および Zn が腐食速度に対し相補的に好

ましい効果を発揮しているのは明らかであり、これまでの電気化学的挙動から考えても合理的と思われる。

4.4 塩水噴霧中で生じた腐食生成物の同定

これまで述べてきたことから、Zn/Mn 二層めつきにおいては、Zn および Mn の各層が相補的に好ましい

Table 1. Identification by X-ray diffraction of corrosion products formed on Zn and Mn in salt spray atmosphere.

Zn plated steel	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO , $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$
Mn plated steel	$\text{Mn}_2\text{O}_3(\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3)$, MnCO_3 , $\gamma\text{-MnOOH}$
Steel	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$

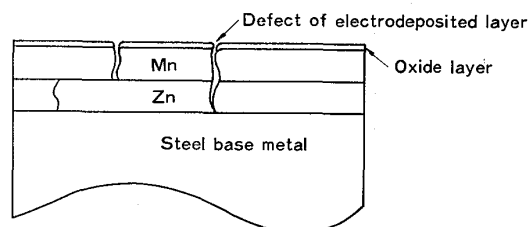


Fig. 7. Cross-section of Zn/Mn electroplated steel sheet.

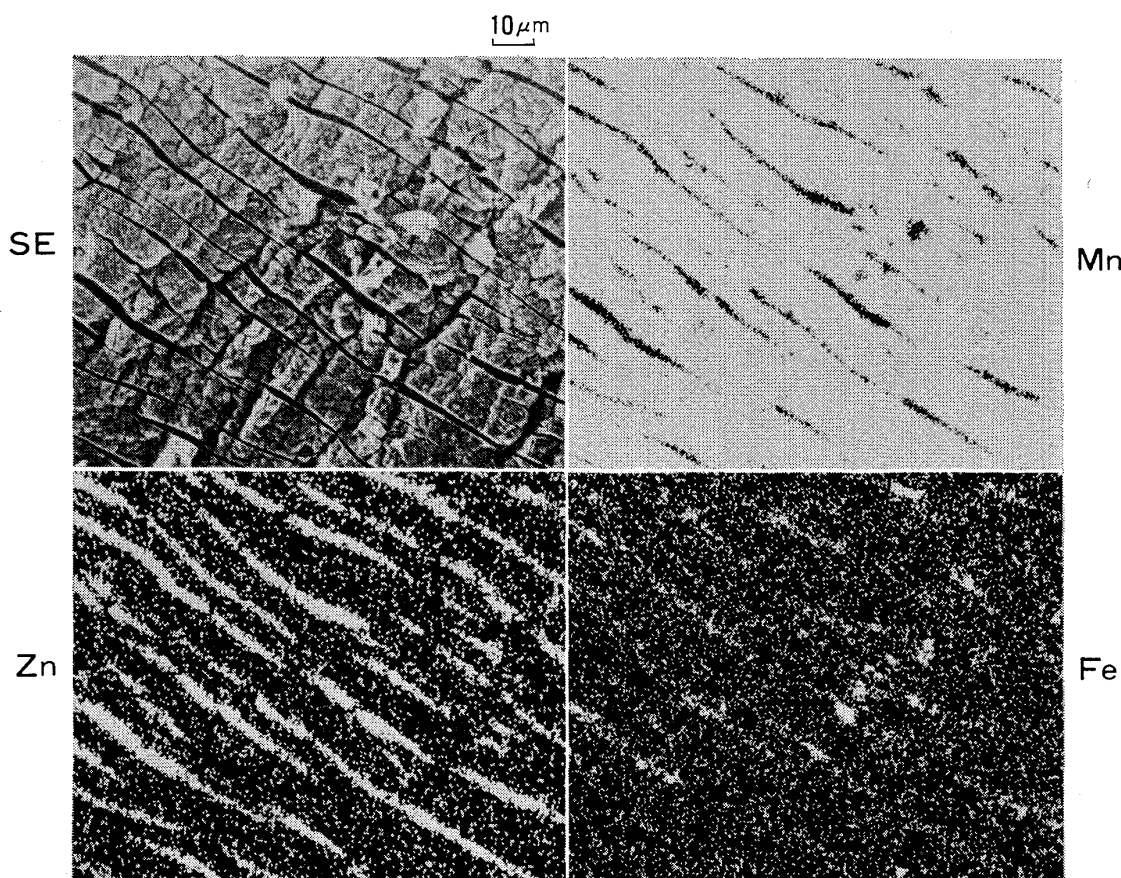


Photo. 1. XMA images of the specimen strained by 20% and salt spray tested for 200 h.
—Zn (10 g/m^2)/Mn(10 g/m^2) electroplated steel sheet—

状態で電気化学的防食作用を発揮し、地鉄の腐食を抑制していることが明らかである。しかしながら、既にふれたように、Mn については特に表面に形成される緻密な腐食生成物の性質が防食上重要な位置を占めており、保護層としての役割が大きいことも明らかである。この腐食生成物層は肉眼的にも緻密な茶褐色層として観察されるが、X線回折により調べた結果では、表1に示すように各種の Mn 酸化物が同定され、皮膜そのものは複雑な組成からなりたっていることが明らかである。Zn については一般に言われているものと同様の腐食生成物が

同定された⁸⁾。

以上のことから、Zn/Mn 二層めつきによる地鉄の保護作用を模式図(図7)により考察すると、まず塩水環境においては上層の Mn 層上に形成される緻密な腐食生成物皮膜が保護皮膜となり、腐食抑制に大きな役割を果たしていることが挙げられる。しかし、めつき層の皮膜欠陥は本研究の皮膜厚み範囲では避けられず、下層の Zn 層の役割りが重要となってくる。Zn 層に達する皮膜欠陥の場合は Zn を Mn 層が防食し、地鉄に達する皮膜欠陥がある場合は Mn および Zn が相補的に地鉄

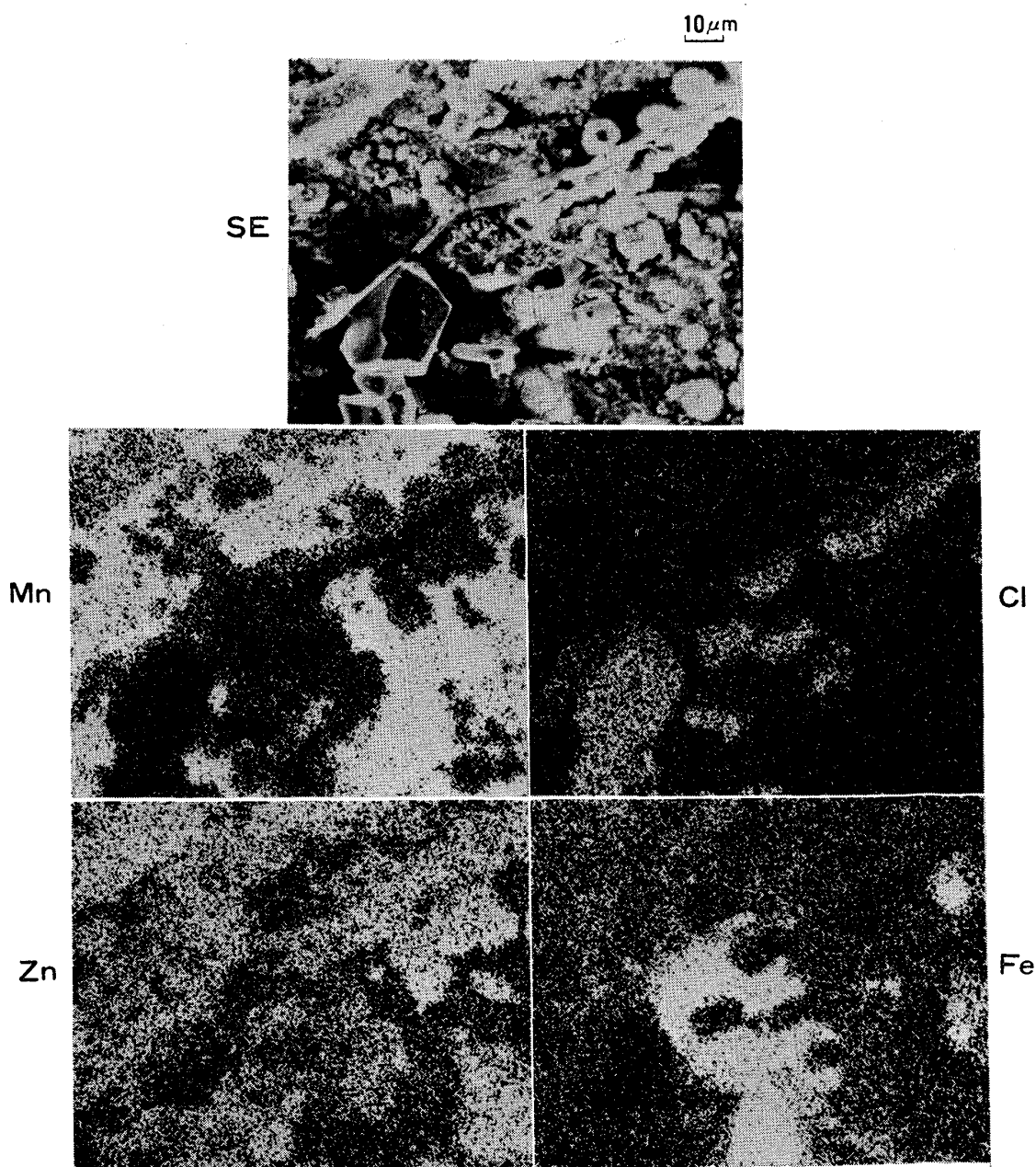


Photo. 2. XMA analysis after salt spray test (200 h) of 20% strained area by Instron type testing machine.

—Zn (10 g/m²)/Mn (10 g/m²) electroplated steel sheet—

を保護するのである。

カップリング電流の測定結果からも明らかなように、Zn, Mn のように卑な金属同士のもの組み合わせは合理的であり、地鉄に対する電気化学的防食作用は好ましい状態で発揮される。このことは写真 1 に示すように Zn/Mn 層に引張加工により、一部は地鉄まで達するき裂を入れ、塩水噴霧試験に供しても、Zn および Mn の単層めつき（同一めつき厚み）の場合に比し、極めて耐食性のすぐれていることから理解される。写真 2 は写真 1 に示した試料を塩水噴霧試験に供した後に、XMA により表面状態を調べた結果である。き裂部に塩化ナトリウムの結晶も認められるが、肉眼的にはまだ赤錆の発生は認められず、二層めつきによる電気化学的防食作用が非常に大きいことを示している。これらのことから、Zn/Mn 二層めつき皮膜による地鉄の防食は Mn 層上に形成される緻密な腐食生成物保護皮膜の効果と Zn/Mn 層のカップリングによる電気化学的防食作用効果が主たる寄与をなしているものと結論づけられる。

5. 結 言

高耐食性表面処理鋼板の開発を目的として、各種被覆方法の中から多層、特に二層めつきに着目し、広角度から検討した結果、Zn/Mn 二層めつき鋼板が極めて特徴のあるめつき鋼板であることを見出した。そこで、まず基本的特徴である耐食性について検討した結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) 上層に Mn、下層に Zn を有する二層めつきは塩水環境で極めてすぐれた耐食性を有し、Mn, Zn の単層めつきの同一厚みと比較してはるかにすぐれた性能を発揮する。

(2) Mn めつき層上には塩水環境中で緻密な腐食生成物皮膜が形成され、保護層として作用するが、X線回折の結果によれば、これらは酸化物をはじめとする種々の化合物から構成されている。

(3) Zn/Mn 二層めつき鋼板はめつき皮膜に欠陥が生じて、単層めつきに比し耐食性が格段にすぐれているのは Zn-Mn のカップリング電流が著しく小さく、しかも電気化学的に卑なため地鉄に対する電気化学的防食作用効果が寄与している。この効果と上層 Mn 上に生成する緻密な腐食生成物皮膜による保護効果とで耐食性を著しく高めているものと推定される。

終わりにのぞみ本研究を遂行するにあたり多大の御援助ならびに御指導を賜りました元新日本製鉄製品技術研究所長（現播磨耐火煉瓦株式会社社長）池野輝夫博士および当研究所西坂孝一氏、三吉康彦博士に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. KROHN and C. W. BOHN: *Electrodepos. Surface Treat.*, 1 (1972/1973), p. 199
- 2) 有賀慶司, 神田勝美: 金属表面技術協会第 49 回学術講演大会要旨集 (1974), p. 68
- 3) 有賀慶司, 神田勝美: 東洋鋼板 (1977) 23, p. 29
- 4) 日本鉛亜鉛需要研究会, 亜鉛ハンドブック編集委員会編: 亜鉛ハンドブック (1977), p. 91 [日刊工業新聞社]
- 5) W. RADEKER, F. K. PETERS, and W. FRIEHE: *Proc. 6th Inter. Conf. Hot Dip Galva. Inter-laken*, (1961) June p. 238
- 6) 金属表面技術協会編: 電気メッキ技術, (1969), p. 150 [朝倉書店]
- 7) W. E. BRADT and H. H. OAKS: *Trans. Electrochem. Soc.*, 71 (1937) p. 279
- 8) 岡 襄二: 金属, 49 (1979) 6, p. 20