

論 文

UDC 621.357 : 669.146-122.2-415 : 620.193 : 669.255'5

Zn-Co 系複合電気亜鉛めつき鋼板の耐食性に関する一考察*

有 賀 慶 司**・神 田 勝 美***

A Consideration on the Corrosion Resistance of Zn-Co Based Co-electroplated Steel Sheet

Keiji ARIGA and Katsumi KANDA

Synopsis:

The corrosion resistance of Zn-Co based Co-electroplated steel sheet has been investigated, and the effect of the additional elements (Co and Mo) containing in deposit on the corrosion behavior has been considered.

(1) Zn-Co-Mo plating is proved to withstand about 4 to 6 times longer, in the occurrence of red rust by salt spray test, than Zn plating, and has an excellent resistance against the deterioration of PVC adhesion under salt spray test.

(2) After the salt spray test, the corrosion potential of Zn-Co-Mo plating moves slowly to the Fe. On the other hand, that of Zn plating moves rapidly to the Fe potential. Though the initial corrosion current of Zn-Co-Mo plating is larger than that of Zn plating, the corrosion current of Zn-Co-Mo plating tends to be reduced with the corrosion progress, and it becomes smaller than Zn plating after all. The cathodic reaction of Fe exposed by the dissolution of Zn and the anodic reaction of Zn are controlled by the corrosion products containing the composite compounds of basic cobalt chloride and $\text{Mo}(\text{OH})_3$, so that the corrosion of Fe and the occurrence of red rust is restrained. Also, the corrosion resistance of PVC coating on Zn-Co-Mo plating steel sheet is superior to that on Zn plating steel sheet.

1. 結 言

亜鉛めつきは鉄の防錆のために最も容易に、かつ安価であることから広く利用されている。その歴史は、1741年フランスの P. JAQUE MELOVIN が溶融亜鉛めつきによつて鉄表面をめつきた実験に始まる¹⁾。その後、我々の日常生活に密着して用いられる亜鉛めつき鋼板は経済成長にともなう生活水準の向上に対応して、質的向上が求められるようになり、美観と耐食性向上のため、塗装されて使用される傾向が強くなった。

このような質的变化のなかで、近年とくに顕著なものの一つに、成形加工前の塗装処理があり、亜鉛めつき鋼板の需要の一部に、均一めつき性、表面の平滑性、加工性に優れている電気亜鉛めつき鋼板が用いられるようになった。

そこで、電気亜鉛めつきに注目してみると、電気亜鉛めつき鋼板の耐食性は溶融亜鉛めつき鋼板に比べて、め

つき量が少ないため劣る傾向にあり、塗装した時の塗膜下の耐食性も劣る傾向にある。

従つて、電気亜鉛めつき鋼板の耐食性を改善するための方法が検討されるようになった。たとえば、1) 亜鉛めつきの前に他の金属を前めつきする^{2)~4)}。2) 亜鉛との合金あるいは複合めつきする。3) 化成処理などの後処理をする。などが耐食性の向上のための基本的な考え方となつている。2) の考え方は、古くは、BRENNER の解説にもあるように、Zn-Cu, Zn-Ni, Zn-Fe など、20 種以上の合金電析について報告されており⁵⁾、多くの特許も公開されている^{6)~12)}。

これらのめつきの耐食性については、亜鉛中に種々の元素を添加すると耐食性が改善されることが報告されているが^{13)~18)}、一方では、亜鉛中の不純物の影響について、古くは de la RIVE の報告や VONDRACKEK, Isaak KRICHKO のデータのように多くの不純物は亜鉛の耐食性を悪くすることで知られている^{19)~23)}。この場合、稀

* 昭和 54 年 11 月 19 日受付 (Received Nov. 19, 1979)

** 東洋鋼板(株)本社 (Toyo Kohan Co., Ltd.)

*** 東洋鋼板(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

酸での初期の水素発生量や腐食電流により耐食性の評価を行っているものが多く^{23)~25)}, 試験条件が異なるため, 同一には論じられない。

筆者らは, 電気亜鉛めつき鋼板の耐食性, 塗膜密着性を改善するために, 種々の添加元素について検討した結果 Co, Fe, Ni, Sn, Mo, W 等が効果的であることが判明した。なかでも, Zn-Co-Mo 複合電気亜鉛めつき(以下 Zn-Co-Mo めつきという)鋼板が工業的に, かつ経済的にすぐれているので, 1971 年より塩化ビニル被覆鋼板などの塗装用の原板として使用されている²⁹⁾。

本報では, Zn-Co-Mo めつき鋼板の未塗装板および塩化ビニルを被覆した塗装鋼板の耐食性を塩水噴霧で評価し, めつき層中の Co および Mo の添加元素の役割について分極曲線などの電気化学的な手法を用いて調べた結果を基に, 耐食挙動を考察した。

2. 実験方法

2.1 めつき用原板

めつき用原板には通常の電気亜鉛めつき鋼板に用いられる極軟リムド鋼 (C : 0.043, Mn : 0.320, P : 0.013, S : 0.011, Si : <0.01, N : 0.002) の冷延鋼板を用いた。

この冷延鋼板は, 2 mm 厚さの熱間圧延鋼帯を連続硫酸酸洗し, 5 基連続圧延機により, 板厚 0.24 mm に冷間圧延し, 電解洗浄後, 温度 650°C 均熱 5 h, 水素を数 % 含む窒素雰囲気中で焼なましし, ついで伸び率 1.5% の調質圧延を施したものである。試料サイズは, 10×13 cm である。

2.2 処理条件

めつき処理は Table 1 に示されるような通常工業的に行われている処理条件で, 「脱脂-水洗-酸洗-水洗-めつき-水洗-乾燥」の順序に従ってめつきを施し, 試験に供した。なお, 比較に使用した Zn めつきは, Co および Mo の化合物を除いた浴で処理したものを使用した。

2.3 評価

2.3.1 塩水噴霧試験

未塗装板 および 塗装板の 耐食性試験は, JIS Z 2371 に規定された方法で試験を行った。

未塗装板試験片は端面をビニルテープでシールしたものをを用い, 赤錆の発生 の程度により評価した。一方, 塗装板試験片は アクリル系接着剤層 5 μm, 塩化ビニル被覆層 0.2 mm の厚みから成る 塩化ビニル被覆鋼板を使用した。

腐食試験はかみそりで原板にまで達するクロスカット状の錆をつけた試験片で行い, 塩水噴霧試験後塩化ビニル皮膜をピンセットで強制剥離し, その剥離程度により評価した。

2.3.2 分極曲線

分極測定用試料は電解鉄を真空溶解して作成した純鉄板を 10×10 mm 切り出し, 裏面に塩化ビニルを被覆した 1 mmφ の銅線をハンダ付けし, 室温硬化型のエポキシ樹脂に埋め込み, 表面を #800 のエメリー紙により仕上げたものをを用いた。

電解液(腐食液)は市販の試薬特級のものをを用い, NaCl 50g/l に, NaOH, HCl およびイオン交換水を使用して, pH を 3.0, 5.9, 10.0 になるように調整した。

分極測定は定電位法により行つた。ポテンショスタットは日亜 HPV-100 型を用い, 液温 45°C±1°C, 分極速度, 50 mV/min で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 塩水噴霧試験による耐食性

3.1.1 未塗装板の耐食性

めつきの耐食性は, めつき層中に含まれる Co や Mo の含有量の影響を受けるが, ここでは, 一例として, Co : 1.0~3.0 wt%, Mo : 0.1~0.5 wt% のそれぞれの含有量を有する Zn-Co-Mo めつき鋼板の耐食性試験の

Table 1. Condition of treatment.

Treatment	Composition of bath (g/l)	Temperature (°C)	Current density (A/dm ²)	Time (sec)
Degreasing	NaOH 70	80	3 (Cathodic)	5
Acid pickling	H ₂ SO ₄ 70	20	(Immersion treatment)	5
Plating	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 250 (NH ₄) ₂ SO ₄ 30 (NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇ ·4H ₂ O — CoSO ₄ ·7H ₂ O —	50	20	—

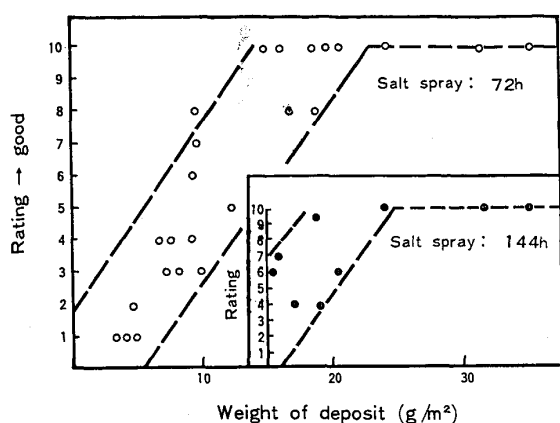


Fig. 1. Effect of weight of deposit on corrosion resistance.

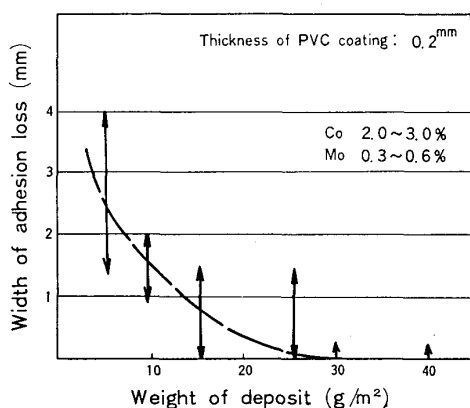


Fig. 2. Effect of weight of deposit on PVC adhesion after salt spray test (480 h).

結果を、Fig. 1 と Photo. 1 に示した。Zn めつきの場合、10 g/m² のめつき量で約 6～8 h で赤錆がみられ、20 g/m² のときでも、24 h でほとんど全面赤錆で覆われる。これに対して、20 g/m² の Zn-Co-Mo めつきの場合は、72 h 経過しても赤錆の発生はみられず、およそ、4～6 倍の耐食性を示した。

3.1.2 塩化ビニル被覆鋼板の耐食性

塗装前処理を施さない Zn-Co-Mo めつき鋼板および Zn めつき鋼板に、塩化ビニルを被覆した塗装鋼板の耐食性の結果を Fig. 2 と Photo. 2 に示す。この結果、めつき量の耐食性への影響がみられ、塩水噴霧 480 h 後、30 g/m² 以上のめつき量では塩化ビニル被膜の剝離は起こっていない。

一方、Zn めつきの場合、100 h ですでに 5 mm 幅の塩化ビニル被膜の剝離がみられ、480 h では 30 g/m² のときでもほとんど全面塩化ビニル被膜が剝離する。

また、塗装下地用鋼板としては、一般に、塗装前処理として種々の化成処理が施されるので、Zn めつき鋼板には、リン酸亜鉛系の処理を 2.0 g/m² になるように施

し、ついで、クロム酸塩処理を Cr として、0.3 mg/dm² になるように施した。クロム酸塩処理する際、Zn-Co や Zn-Co-Mo めつきは Zn めつきに比べてクロメートの効率がよいことが判明した。このような化成処理を施した Zn めつき鋼板に塩化ビニルを被覆した場合、化成処理の耐食性への効果はみられるが、Zn-Co-Mo めつき鋼板よりも劣り、480 h で 20 mm 幅塩化ビニル皮膜が剝離した。

3.2 分極曲線

Zn めつきに、Co を添加し、含有量の異なる試片を、腐食液に浸漬し、自然電極電位の経時変化、および pH 5.9 の腐食液中での腐食電流の経時変化を調べた。結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。

pH 3.0 の場合、Co 含有量を増すと、Fe の電位に達するまでの時間は短くなり、Zn の溶解が促進される。Zn-Co-Mo めつきにおいても Fe の電位に達する時間は短くなるが、この場合、Zn めつきや Zn-Co めつきとは異なり、Fe の電位に徐々に変化し、Fe の電位で貴方向へ約 100 mV 移行し、時間とともに Fe の電位 -0.7V (SCE) に再び移行する。

外観については、Zn めつきの場合、Fe が露出した 32 h 後でも電位は Zn の電位を保っている。Zn-Co めつきの場合、Co 含有量が増すと、Fe の電位に移行する前に表面は灰色になり、Fe の電位に達すると表面は暗黒色に徐々に変化し、再び色が薄く変化する。また、Zn-Co-Mo めつきでは Fe の電位に達する前の電位約 -0.9V (SCE) まで徐々に黒色に変化し、その後、色が薄くなり、黒色が灰色になつた時点で最高の電位を示し、再び Fe の電位になるにつれ、Fe 酸化物（水酸化物）の沈澱を表面に形成する。

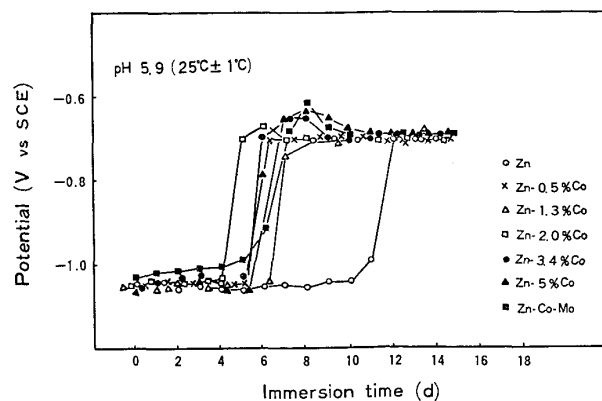


Fig. 3. Effect of Co amount in deposit on spontaneous electrode potential of electrodeposited steel sheet with time in 5% NaCl solution. (weight of deposit: 20 g/m²)

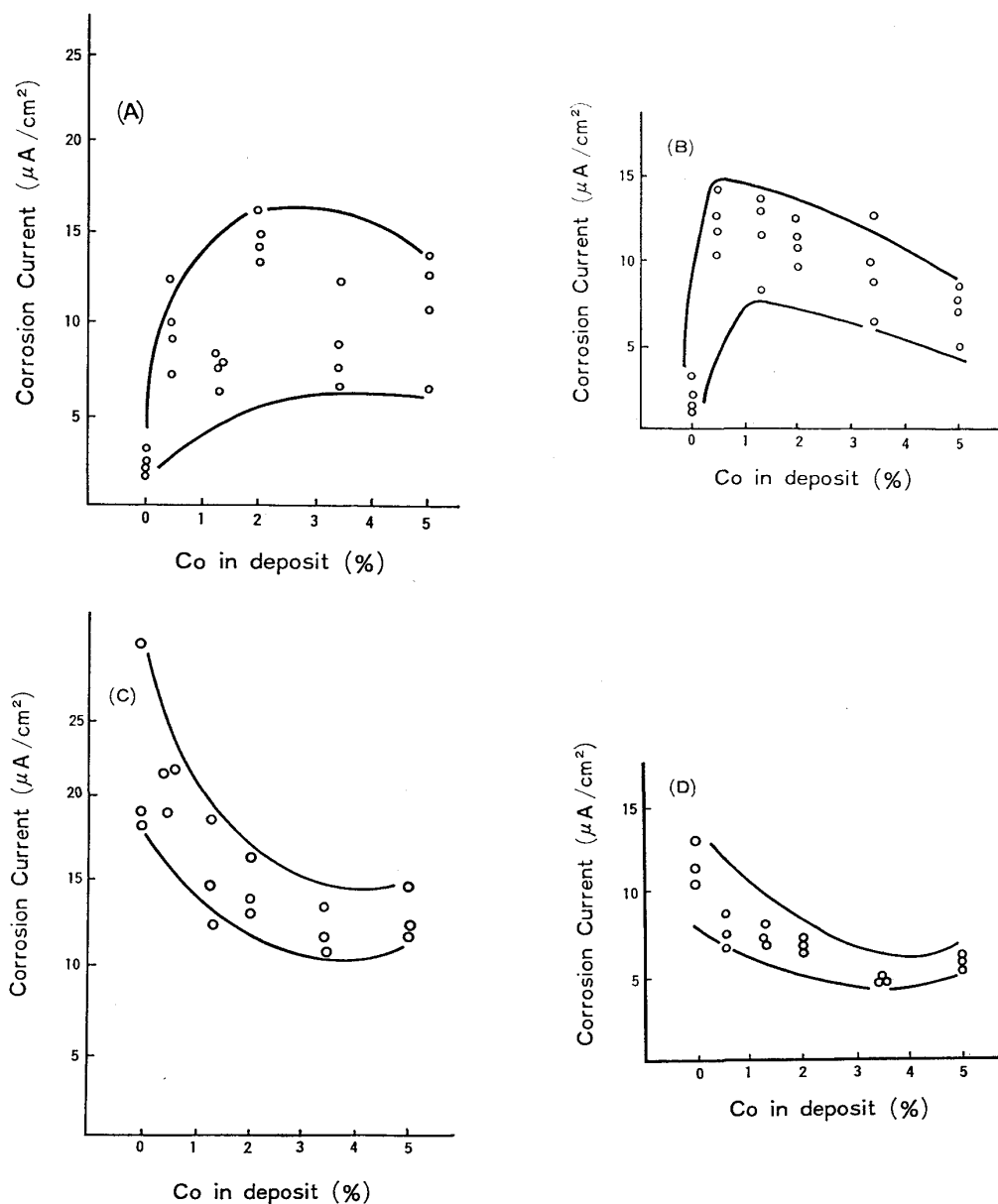


Fig. 4. Effect of Co amount in deposit on corrosion current in 5% NaCl solution (pH : 5.9).

note 1) Symbols (A) : Initial, (B) : After 1 d

(C) : Just before approach to Fe potential

(D) : Just after approach to Fe potential

note 2) Weight of deposit : 20 g / m² Temperature of solution : 25°C $\pm$ 1°C

pH 5.9 の場合, Zn めつきに比べ, Zn-Co めつき, および Zn-Co-Mo めつきは Fe の電位に達するまでの時間は速い. Zn-Co-Mo めつきについては, 電位は浸漬直後から, 数十 mV 貴な電位を示し, 経時にともない徐々に貴な電位になり, Fe の電位に達した時点では Zn-Co めつきと同様に貴の方向へ移動し, 更に経時すると Fe の電位になる.

表面の変化は, pH 3.0 の場合と異なり, Fe の電位においても表面に Zn の腐食生成物である白色の腐食生成物が残存している. この腐食生成物は電位-pH 図²⁸⁾か

ら推定すると塩基性塩化亜鉛と考えられる. また, Co の含有量が増すにつれて表面が灰色に変化し, 腐食点が増加している. これは, Co 含有量が増すことにより, 局部電池の数が増加したためと考えられる. 赤錆の発生については, Zn めつきの場合, Fe の電位に達して 1 日経過すると, 露出面積の 1/3 程度赤錆が発生するのに対して, Zn-Co めつきや Zn-Co-Mo めつきの場合, Fe の電位に達して 1 日経過しても赤錆の発生は抑制され (Co $\geq$ 1.3%), その後, 赤錆が発生しても成長が抑制される. このことは, めつき層の腐食により, Fe の

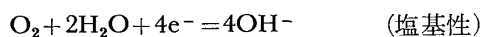
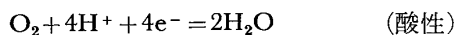
表面に Fe の腐食を抑制する腐食生成物が形成されることを示している。このように、中性から弱酸性の系では表面に腐食生成物を形成される場合が多く^{26)~28)}、この影響は無視できない。

前述の結果は、塩水噴霧を施した試片の分極曲線の結果とは異なる²⁹⁾。めつき量、10 g/m² の Zn-Co-Mo めつきは塩水噴霧 20 h 経過すると、電位はゆるやかに貴の方向に移動し、約 -0.8 V (SCE) を示すが、赤錆の発生はほとんどみられない。これに対して、Zn めつきは 8 h で急激に貴に移動し、約 -0.7 V (SCE) を示し、めつき表面は赤錆で覆われる。このことは、浸漬の場合に比べて、腐食挙動がやや異なることを示唆しており、腐食時の最初の段階で形成される Zn, Co, および Mo の腐食生成物による腐食抑制作用は腐食雰囲気によつて、やや異なることが推察される。

pH 10.0 の腐食溶液に浸漬した場合、pH 5.9 と同様に Co 添加により、Fe の電位に達する時間は短くなり、Co 添加により Zn の腐食は促進される。Zn-Co-Mo めつきは Fe の電位に達する時間は遅くなり、Zn の腐食を抑制する腐食生成物が表面に形成されていることがうかがえる。また、Fe 電位に達した時点の電位の貴方向への移行が、pH 10.0 の場合も pH 5.9 の場合と同様に認められ、pH 5.9 の場合と類似の腐食生成物が形成されているものと推定される。

つぎに、腐食生成物を KBr 錠剤法により赤外線吸収スペクトルを測定した結果、腐食生成物は Zn(OH)₂ および塩基性塩化亜鉛が主体となつてることがわかったが、Co および Mo の腐食生成物に関する吸収は得られなかった。そこで、腐食生成物の XPS を測定した結果、Zn, O, Cl, Co, C, Mo の各スペクトルが得られた。Co 2P_{3/2} スペクトルは Fig. 5 に示すように、ブロードなスペクトルになり、標準試料と比較すると、このスペクトルは 703.1 eV (Ek) の水酸化物と 701.5 eV (Ek) の塩化物の混合組成と推定され、Co も Zn と同様に塩基性塩化物になつているものと推定される。

また、塩基性塩化コバルトは、つぎに示す反応によつて形成されるものと考えられる。すなわち、Zn-Co めつき層の腐食は主として、Co が入ることにより Co が局部カソードとして働き腐食が進行するが、カソード近傍は溶存酸素を多く含む溶液中では次式の酸素の還元反応となる。



$$E = 1.228 - 0.059\text{pH} + 0.0148\log P_{\text{O}_2} \quad (25^\circ\text{C})$$

いずれの反応でもカソード近傍の pH は上昇し、水酸

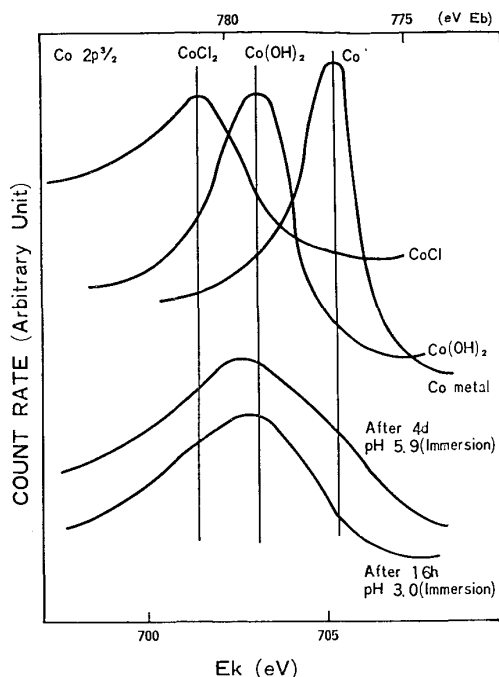


Fig. 5. Co 2P_{3/2} spectrum pattern after corrosion test of Zn-5% Co electro-deposited steel sheet. (weight of deposit : 20 g/m²)

化物形成が促進され、塩基性塩化コバルトを形成すると考えられる。

次に、Fe の自然電極電位に達した時点の電位の貴方向への移行について調べるために、Zn めつきおよび 3.4%Co を含む Zn-Co めつきの Fe の自然電極電位に達した時の分極曲線を測定した結果を Fig. 6 に示す。図より Zn めつきと Zn-Co めつきではアノード反応およびカソード反応の Tafel 勾配はいずれもほぼ等しくなっている。このことから両方の反応は同一の反応と推定される。一方、Fe の分極曲線から Fe の腐食はカソード支配型であり、カソードは分極しやすく、アノードは分極しにくいことがわかる。このような反応では自然電極電位が貴方向へ移動するためには、カソード反応が著しく増加するか、もしくは、アノード反応が著しく抑制されなければならない。Zn-Co めつきの場合、電位の貴方向への移動は Fe のアノード反応速度が約 1/10 になつていることからアノード反応が抑制された結果起こるものと考えられる。Fe のアノード反応が抑制される理由として、Zn の腐食過程で表面に形成される塩基性塩化コバルト被膜によるものと推定される。

次に、5%NaCl 溶液 (pH 5.9) に浸漬した場合の腐食電流の経時変化を Fig. 7 に示す。Zn めつきの場合、Zn の溶解が終了する前に、腐食電流が急激に上昇するのは、Zn の溶解によつて、水素過電圧の低い Fe が露出することにより、カソード反応が露出した Fe 面積に

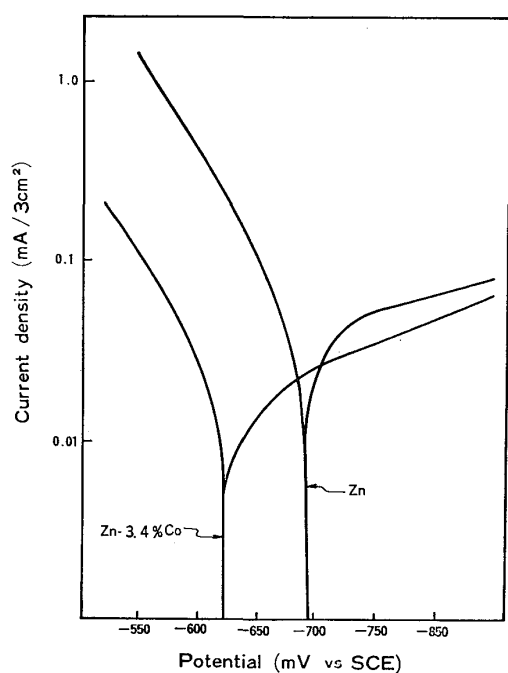


Fig. 6. Polarization curve of specimen just after approach to spontaneous electrode potential of Fe.

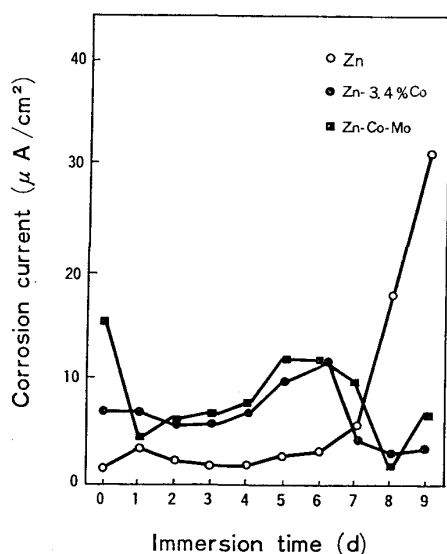


Fig. 7. Variation of corrosion current of electro-deposited steel sheet with time in 5% NaCl solution. (weight of deposit : 20 g/m², Temperature of solution : 25°C ± 1°C, pH : 5.9)

比例して増加するためである。

Co の添加により, Zn めっきの場合に比べて腐食電流は増加している。これは貴な電位の Co がめっき層中に存在することにより, Co が局部カソードとして働き, カソード反応を活発にすることによる。しかし, Co 添加の場合, 腐食電流は浸漬時間の経過とともに減

少する。これは, 局部カソードとなる Co 金属近傍ではカソード反応によつて pH が上昇するため水酸化コバルトもしくは塩基性塩化コバルトを形成し, 分極してしまうためと考えられる。このため Fig. 4 に示すように, 浸漬直後に高い腐食電流を示したものが 1 日経過後減少し, 局部電池が多いと考えられる Co 含有量の多い試料が腐食電流が小さくなつていと推定される。このように減少した腐食電流も Fe の自然電極電位に到着する前は Zn めっきと同様に増加する。しかし Zn めっきに比べて上昇の程度が小さいことがわかる。Fe の自然電極電位に移行する前日の腐食電流を めっき層中の Co 含有量に対応させると Fig. 4 のようになり腐食電流は Co 含有量に依存し, 含有量が増加すると減少する。

次に, Fe の自然電極電位に達したときの腐食電流に及ぼす Co 含有量の影響を Fig. 4(D) に示す。Fig. 4(D) と (C) を対比してみると, めっき層中の Co は Zn の溶解反応過程においては, 塩基性塩化コバルトとしてカソードの分極作用をもつていたものが, そのまま Fe の溶解過程においても効果があることがわかる。ここで, 自然電極電位は Fig. 3 に示すように Fe の自然電極電位に達する際, 約 50~60 mV 貴方向に移行している。この場合, Fig. 6 に示すように Zn-Co めっきの腐食生成物により, カソード電流は約 1/1.5 になつてにすぎない。このことから, Zn-Co めっきの腐食生成物の塩基性塩化コバルトは Zn の溶解過程では主としてカソード反応抑制効果を有し, Fe の溶解過程でもカソード反応を抑制するが, 主としてアノード反応を抑制する。Co の腐食生成物の Fe の溶解過程の初期における効果は, Fig. 4(D) に示すようにめっき量 20 g/m² で Co の含有量が 4~5% の場合, Fe の自然電極電位に達した時点の腐食速度を 1/2 にする効果を有する。つまり, 素地である Fe の腐食を抑制し, 赤錆の発生を抑制する。

Mo の含有量の影響については, 次の機会で報告するが Zn-Mo めっき鋼板の腐食挙動は Zn-Co めっき鋼板の場合と同様に添加元素の Mo(OH)₃, または Mo₂O₃·nH₂O のような 3 価の Mo と MoO₃, MoO₂ などの 6 価の Mo と 4 価の Mo 成分が少量含まれるような被膜の影響を受ける。

3.3 Zn-Co-Mo めっき鋼板の腐食挙動に関する考察

Zn-Co-Mo めっき鋼板の腐食過程における Co, Mo の役割については Zn の溶解にともなつて形成される Co と Mo の腐食生成物により説明される。

Zn めっきに Co や Mo を添加すると, Co や Mo は Zn にくらべて, はるかに貴な金属であるため, 局部電池のカソードとして働き, カソード支配の Zn の腐食

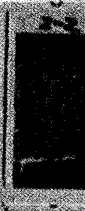
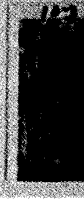
Salt spray time(Hr)	Weight of deposit(G/M ²)					
	10		13		16	
24						
42						
65						

Photo. 1. Appearance of deposit after salt spray test.

note 1) symbol U : Zn-Co-Mo electrogalva.
 Zn : Conventional electrogalva.
 note 2) specimen : non-post-treatment

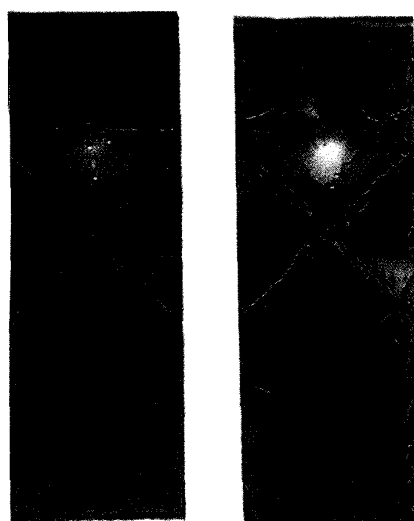


Photo. 2. Appearance of pvc coated steel sheet after salt spray test.

note 1) weight of deposit : 10g/m²
 note 2) symbol A : Zn-Co-Mo electrogalva.
 B : conventional electrogalva.
 note 3) test time A : 500h, B : 100h

を促進する。しかし、Zn の腐食の進行にともない Co および Mo は表面に残留²⁹⁾し、保護被膜を形成し、アノード反応およびカソード反応を抑制する。たとえば、Co の場合、局部カソードとして働くため、次に示す反応により、Co の近傍の pH は上昇して水酸化物を形成する。



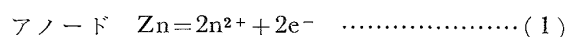
$$E = 1.228 - 0.059 \text{pH} + 0.0148 \log P_{\text{O}_2} \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$

このため、Co は、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ になり、カソードは分極され、カソード反応は減少し、カソード支配の Zn の腐食は抑制される。このとき、Co および Mo による分極作用は単に Co, Mo の添加によつて増加した Co, Mo のカソードだけでなく、腐食生成物の形成によつて、Zn の溶解により露出する Fe のカソードにも効果がある。

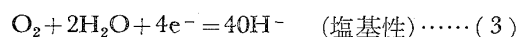
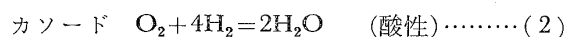
また、Zn-Co-Mo めつきの腐食生成物である Co や Mo の水酸化物は Fe の腐食に対しても保護作用を有し、赤錆の発生は抑制されている。

一方、塗装板の耐食性については Fig. 2 に示したように、Zn の腐食によつて起こる塩化ビニル被膜の剝離程度によつて評価した。そこで塩化ビニル被膜の剝離過程における Co および Mo の役割について考察する。

いま、Fig. 8 に示すように、塗装板が腐食液と接している場合について考える。Zn めつきの場合、Fe が露出すると、Fe は Zn よりも貴であり、かつ、水素過電圧も低いので露出した Fe がカソードとなり、Zn がアノードとなつて、次に示す反応で Zn は溶解する。



$$E = -0.763 + 0.0293 \log (\text{Zn}^{2+}) \quad \dots\dots\dots (1)'$$



$$E = 1.228 - 0.059 \text{pH} + 0.0148 \log P_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (2)'$$

カソード近傍では (2) または (3) の反応により pH が上昇するため Zn めつき層のアノードの Fe の近い部分では次の反応により、また pH は上昇し、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈澱皮膜を形成する。

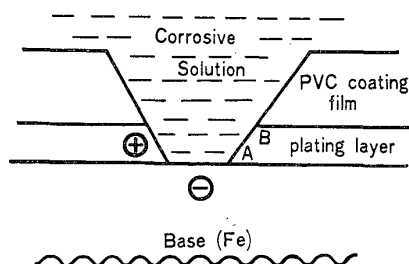
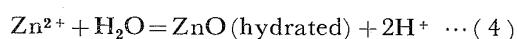


Fig. 8. Cut model of PVC coated steel sheet.

$$\log (\text{Zn}^{2+}) = 10.96 - 2\text{pH}$$

Zn の溶解 (1) が起こると Fe のカソードでは (2) または (3) の反応により pH が上昇し、Fe 近傍では溶解した Zn^{2+} イオンが $\text{Zn}(\text{OH})_2$ または塩基性塩化亜鉛として沈澱皮膜を形成する。この沈澱皮膜により、Fe 近傍の Zn の溶解が抑制されるため、Zn のめつき層で塗膜に近い部分が優先的に溶解する。このために、塩化ビニル被膜と亜鉛めつき層界面に間隙が形成される。

一度、間隙が形成されると、間隙の奥では Zn が溶解し腐食液中の溶存酸素は (2) または (3) の反応で消費するため間隙の外側の比較的酸素が供給される部分と酸素濃淡電池を形成する。すなわち、(2)' に示すようにカソードの電位は溶存酸素濃度が高い程貴になるため、間隙の奥の先端のアノード溶解が活発化する。

このようにして、塗装 Zn めつき鋼板の疵部や端部での Zn の溶解が、塩化ビニル被膜とめつき層界面で進行し、腐食により塗膜である塩化ビニル被膜の剝離が起こり、このため、たとえ Fe が露出しないで Zn が残ついても塩化ビニル被膜が剝離するものと考えられる。

これに対して、Zn-Co-Mo めつきの塩化ビニル被覆鋼板に対しても、Zn めつきと同様に Fig. 8 に示す模型を考えて腐食挙動を考察する。この場合、めつき層と塩化ビニル被膜層との密着性が Zn めつきに比べ、Zn-Co-Mo めつきの方が良好であることも影響することが考えられるが、ここでは、塩化ビニル被膜の密着性は無視して考える。

疵によつて、図に示すように露出した Fe により、Zn めつき層の溶解度反応は促進される。このとき Co, Mo 腐食生成物により Zn のアノード溶解が抑制される。また、Zn の溶解にともない溶解した Zn 層中の Co の 1/3 は溶解する²⁹⁾。

また、先に示したように、Fe カソード部では pH が上昇するため、Fe カソード表面に、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ Co $(\text{OH})_2$ が沈澱し、沈澱被膜を形成する²⁸⁾。Cl⁻ イオンを含む溶液中では塩基性塩化物となることも考えられる。Zn の水酸化物や塩基性塩化物はそれ単独では腐食抑制効果は小さいが Co の場合、前述のように、Fe のアノードおよびカソード反応を抑制することは明らかである。このため、促進された Zn の溶解反応が Zn めつきの場合には減少しないが、Zn-Co-Mo めつきの場合には減少する。

また、Zn-Co-Mo めつきの場合には Fe のカソード反応が抑制されることによつても、めつき層の腐食は抑制されるが、Zn-Co-Mo めつきでは、Co および Mo の腐食生成物により、Fig. 3 に示すように、Zn のア

ノード反応が抑制され、Zn の自然電極電位（混成電位）は数十 mV 貴に移行し、疵部の Fe のカソード反応を、Fig. 6 で代用すると、疵部の Fe カソードと一定時間経過後の Zn-Co-Mo めつき層のカップル電流は、Fe のカソード反応が抑制されない場合でも Zn のアノード反応が Co および Mo 腐食生成物により抑制されるため、2 割程度減少する。このように、Zn めつきに Co, Mo を添加すると Zn の腐食を抑制していることがわかる。

塩化ビニル被膜との関係においては Fig. 8 に示す Fe カソード近傍 A 点と、塩化ビニル被膜とめつき層界面 B 点の腐食速度は異なるが、これは単純化するために同じと仮定する。また、Fig. 4(C) および Fig. 4(D) に示すように、Co を 5% 添加すると、Fe のカソード電流は Zn めつきのその約 1/2 になつてゐる。このことから、Zn-Co-Mo めつき層の溶解によつて露出する Fe のカソード電流密度は Zn めつきのその 1/2 とする。

Zn-Co-Mo めつきの場合、初期の腐食電流は、Fig. 7 に示すように大であるが、1 μ も溶解すると Zn めつきに近い値になる。1 μ の溶解量は塩化ビニル被膜の剝離の場合無視できるので、初期の腐食電流は Zn-Co-Mo めつきと Zn めつきとも同じとする。また、Zn の溶解速度は溶解にともなつて露出する Fe の面積に比例して大きくなるとすると、腐食電流の経過変化は次のように示すことができる。

$$i \text{ なる腐食電流で } t \text{ 時間経過後の溶解 Zn 量は}$$

$$it \div 96\,500 \times 65.4/2 \quad (\text{g/cm}^2) \dots\dots\dots (5)$$

10 g/m² (1.4 μ) のめつき量で Fig. 8 のように疵部より溶解すると、溶解によつて露出する Fe の面積 A は

$$A = it \div 96\,500 \times 65.4/2 \div 7.14 (\text{Zn の比重})$$

$$\div 1.4 \times 10^{-4} (\text{めつき量}) = 0.34 \times it (\text{cm}^2/\text{C})$$

Fig. 7 から Zn の溶解終了直前の腐食電流が Zn の電位における Fe のカソード電流密度であり、Fig. 4 (C) より 20~30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。このことから Zn の溶解にともなつて露出する Fe により増加する腐食電流は露出した Fe 単位面積当り 20~30 μA である。

以上のことから、微少時間 dt の Zn の溶解で Fe が露出して増加する腐食電流 di は次のようになる。

$$di = \alpha \cdot \beta i dt \dots\dots\dots (6)$$

i = 疵部片側の腐食電流 (A/cm)

t : 時間 (s)

α : 鉄露出部にともなう腐食電流の増加する割合 (A/cm²)

β : Zn の溶解によつて増加する Fe の面積の割合

$$\beta = M_{\text{Zn}} \cdot \rho_{\text{Zn}} \cdot t / zF$$

M_{Zn} : Zn の原子量 ρ_{Zn} : Zn の比重

t : めつき厚さ z : Zn の原子価

によつて、 t 時間後の腐食電流は次のようになる。

$$i = i_0 e^{At} \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 i_0 : 初期の腐食電流

$$A = \alpha \cdot \beta$$

ここで Zn めつきの場合、 $\alpha = 20 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$, $\beta = 0.34 \text{cm}^2/\text{C}$ を代入して

$$i = i_0 e^{6.8 \times 10^{-6} t} \dots\dots\dots (8)$$

Zn-Co-Mo めつきの場合も i_0 は同じとすると Fig. 5 (C) に示すように、 α は Zn めつきの約 1/2 であるから、 $\alpha = 10 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ を代入して

$$i_{\text{Zn-Co-Mo}} = i_0 e^{3.4 \times 10^{-6} t} \dots\dots\dots (9)$$

いま、 $i_0 = 3 \mu\text{A}/\text{cm}$ とすると 100 h 後の剝離幅の長さは、それぞれ 1.6 cm, 0.5 cm となり、Zn-Co-Mo めつきでは Zn めつきに比べて極めて塩化ビニル被膜の剝離幅が小さいことがわかる。

この計算は、Fig. 8 に示す A 点と B 点が同一の速度で溶解することになっているが、異なる場合についても、剝離幅は異なるが、Zn めつきと Zn-Co-Mo めつきの比率は同様に計算できる。また、ここでは Co および Mo の Zn のアノード溶解反応抑制効果は考慮していないが、この効果として、前に述べたように、腐食電流を 2 割程度減少させると推定される。

以上のように、電気亜鉛めつきのように少ない Zn めつき量の塗装板の耐食性は、疵の部分や Zn の溶解にともなつて露出する Fe により Zn の溶解が促進されるため、露出する Fe のカソード反応を抑制する添加元素、すなわち、Co および Mo を添加することにより、塗装板の耐食性が改善できる。このことは電気化学的な方法によつても推察することができる。

4. 結 言

Zn-Co 系の複合電気亜鉛めつき鋼板の耐食性について調査し、さらに、腐食挙動におよぼす Co および Mo の添加元素の影響について検討し、考察を加えた。

(1) Zn-Co-Mo 複合電気亜鉛めつき鋼板の耐食性は塩水噴霧試験による赤錆の発生において、亜鉛めつき鋼板に比べて、およそ 4~6 倍すぐれている。

また、塩化ビニルを被覆した塗装鋼板の耐食性と塩水噴霧試験による塩化ビニル被膜の剝離で評価した結果、Zn-Co-Mo 複合電気亜鉛めつき鋼板の方が未塗装板の耐食性の評価と同様に、亜鉛めつき鋼板に比べて著しくすぐれている。

(2) Co および Mo の添加元素の影響について、自然電極電位、腐食電流の経時変化を分極曲線により検討した。

①自然電極電位の変化は、塩水噴霧すると、Zn-Co-Mo めつきの自然電極電位が Fe の自然電極電位まで移行する時間は Zn めつきに比べて長く、非常にゆるやかである。5%NaCl 溶液中に浸漬すると、Zn-Co 系のめつきの方が逆に短くなる。

つぎに、Fe 自然電極電位へ移る際、一時貴方向への移行が認められるが、その貴方向への電位の移行量は Co 含有量が多い程大きい。この貴方向への移行は Zn-Co めつきの腐食によつて形成される塩基性塩化コバルトにより Fe のアノード反応が抑制されたためと考えられ、このアノード反応抑制効果は時間の経過とともに失われ、電位も Fe の自然電極電位に落ちつく。

また、Zn-Co めつきの腐食により形成される腐食生成物により、Zn の溶解にともなつて露出する Fe のカソード反応が抑制され、さらには、露出した Fe の腐食が抑制され赤錆発生も抑えられる。

Zn-Co-Mo めつきの場合、Zn-Co めつきと異なる点は Zn の溶解過程において Zn のアノード反応抑制作用のある腐食生成物が形成され、この皮膜は、塩基性塩化コバルトと $\text{Mo}(\text{OH})_3$ の複合皮膜と推定される。

②腐食電流の経時変化は、5%NaCl 溶液中に浸漬すると、初期の腐食電流は Zn-Co 系のめつきの方が Zn めつきよりも大きい。Zn-Co 系のめつきは腐食生成物がある程度形成されると腐食電流は減少する傾向があり、Zn めつきに比べて小さくなる。Zn めつきの場合には腐食電流は増加する傾向がある。

(3) 塩化ビニルを被覆した塗装鋼板のモデル図を用いて腐食挙動を検討した結果、塗装板の耐食性は疵の部分や Zn の溶解にともなつて露出する Fe により Zn の溶解が促進されるため、露出する Fe のカソード反応を抑制する添加元素を添加することにより、塗装板の耐食性を改善することができる。また、Co および Mo 添加元素のカソード分極作用のある腐食生成物を形成することにより、Zn の溶解反応も、Zn めつきに比べて抑制されるので、Zn-Co-Mo めつきの塗装板の耐食性は Zn めつきに比べてすぐれているものと推定される。

本研究の遂行にあたり、御指導をいただいた東北大学工学部 末高治教授、杉本克久助教授の両氏に御礼申し上げます。また実験に協力された西条謹二氏に感謝致します。

文 献

- 1) H. BABIK : Galvaning, (1949) [John Wiley & Sons Inc.]
- 2) 宮本 安, 神田勝美: 特公昭 43-26723
- 3) 宮本 安, 神田勝美: 特公昭 44-28564
- 4) 宮本 安, 神田勝美: 特公昭 44-25882
- 5) A. BRENNER : Electrodeposition of Alloys 1.2, [Academic Press, New York and London]
- 6) 松田祥三, 田中 忠, 岡襄二, 高沢 毅, 岡田洪至: 特公昭 15851
- 7) 神田勝美, 溝部孝志: 特公昭 16522
- 8) 有賀慶司, 森下 智, 神田勝美, 溝部孝志: 特公昭 49-19979
- 9) 福塚敏夫, 堺 裕彦, 降矢 喬: 特開昭 48-84040
- 10) 安谷屋武志, 大村 勝: 特開昭 51-112436
- 11) 川崎博信, 渡辺 孝: 特開昭 52-7333
- 12) 黒崎重彦, 内藤邦子, 出口和夫: 特公昭 52-25375
- 13) V. Q. KINH : Corrosion Traitements Protection Finition, 20 (1972), p. 342
- 14) L. DOMIKOV : Metal Finishing, 63 (1965), p. 63
- 15) S. R. RAJAGOPALAN : 同上, 64 (1965) 12 p. 52
- 16) L. DOMIKOV : 同上, 64 (1965), 5 p. 68
- 17) A. B. LIUSHITS, Y. M. LOSHKAREV, N. V. GARBVZOV, A. Y. GLADSHTEIN, and LUGOVAYA : Zashch Metal, 5 (1969), 6 p. 643
- 18) P. M. VYACHESHOV, G. K. BURKAT, and V. A. VALKOVA : Zh. Prikl. Khim., 45 (1972), 6 p. 1362
- 19) G. N. PAKHOMOVA : Tsvetn. Metal, 38 (1965), 9
- 20) 日本学術振興会編: 金属防食技術便覧 (1972) [日刊工業新聞社]
- 21) W. RÄDEKER and W. FRICHE : Stahl u. Eisen, 90 (1970), 11 p. 567
- 22) F. MANSFELD and S. GILMAN : J. Electrochem. Soc., 117 (1970), 10 p. 1328
- 23) G. V. AKIMOV : Corrosion, 14 (1958) 10, p. 463
- 24) H. KRUG and BORCHER : Electrochem. Acta., 13 (1968) p. 2203
- 25) F. W. SALT, J. F. STANNERS, and K. O. WATKINS : Brit. Corrosion J., 1 (1965), 1 p. 5
- 26) G. TRABANELLI, F. ZUCCHI, G. BRUNORO, and G. GILLI : Electrodeposition and surface treatment, 3 (1975) p. 129
- 27) W. M. PEIRCE : J. Am. Zinc Inst., 19 (1938) p. 59
- 28) M. POURBAIX : Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions (1966) [Pergamon Press]
- 29) 有賀慶司, 神田勝美: 東洋鋼鉄, 23 (1977/78) p. 29