

論文 Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき皮膜の腐食過程

羽木秀樹*・井口孝介*²・林 安德*・東 敬*

Corrosion Process of Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni Alloy Electroplatings

Hideki HAGI, Kohsuke INOKUCHI, Yasunori HAYASHI and Kei HIGASHI

Synopsis:

The corrosion behavior of electroplatings of Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni alloys containing about 10% alloying elements in pH 6 solutions was investigated. At the beginning of immersion, corrosion rate of the Zn alloy platings was larger than that of pure Zn plating, because the alloying elements (Co, Fe and Ni) promoted cathodic reaction. As corrosion proceeded, corrosion potential of the Zn alloy platings in pH 6 buffer solutions shifted to noble potential in a complex manner. The shift of the potential is characterized by the following corrosion process. In the early stage of the corrosion, a corrosion product with low electrical conductivity ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) is formed on the surface of the alloy platings by the dissolution of Zn. The development of corrosion induces the formation of corrosion groove reaching to the underlying steel and the increase of relative content of the alloying elements to Zn in the corrosion products and/or on the alloy plating layers. As the area of exposed underlying steel and the relative content of the alloying elements increase, the power of galvanic protection of the plating decreases, leading to corrosion of the underlying steel.

When the solution contains NaCl, a compound $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ is formed as a corrosion product. The qualitative nature of corrosion process, however, does not change by the addition of NaCl to the solution.

Key words: corrosion; electrodeposit; electroplating; corrosion potential; corrosion product; Zn-Co; Zn-Fe; Zn-Ni; surface analysis.

1. 緒 言

電気亜鉛めつき鋼板(以後 Zn めつき鋼板と記述する)はめつき量が少ないために、溶融 Zn めつき鋼板よりも耐食性に劣る。そこで薄めつきでも良好な耐食性を有する鋼板製造の要求が高まり、めつき層の合金化による改質が試みられ、種々の亜鉛合金めつき鋼板(Zn 合金めつき鋼板と記述する)が開発されてきた。とくに自動車用防錆鋼板として開発された亜鉛(Zn)-鉄族金属合金めつきは異常型析出¹⁾を起こすものとして有名であり、めつき層の合金組成によつてめつき鋼板耐食性は大きく変化すること^{2,3)}が知られている。またその鋼板の耐食性向上の原因については、合金元素の濃縮層による保護作用⁴⁾、合金元素による Zn の腐食生成物の安定化作用⁵⁾、Zn の過防食性の抑制⁶⁾が報告されている。このようにその原因は、必ずしも明らかではない。

Zn 合金めつき鋼板の腐食試験は、自動車用防錆鋼板としての使用用途から、塗装処理めつき鋼板の素地に達

する切り傷を入れた後、塩水噴霧-乾燥-湿潤サイクル腐食試験を行うことが多い。この腐食試験はできるだけ使用環境での腐食を再現しようとするものであるが、腐食機構を検討する際には、その腐食に影響を与える因子が極めて多く、最良の実験方法ではない。

そこで本研究では、自然腐食環境における Zn-鉄族金属すなわち Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金電気めつき鋼板の腐食機構を明らかにするための基礎的研究として、比較的単純な腐食環境におけるこれらの無塗装合金めつき鋼板の腐食挙動を調べた。すなわち腐食環境には、腐食試験中の溶液 pH の変化を抑えるために緩衝液を用い、その空気開放静止浴中でのめつき鋼板表面の経時変化を、自然腐食電位の測定、SEM による表面観察、XMA と X 線回折による表面分析により調べるとともに、Zn 単独めつき鋼板の腐食挙動と比較して、Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板の腐食過程を検討した。

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 11 月 17 日受付 (Received Nov. 17, 1986)

* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*2 九州大学大学院 (現: 日本鋼管(株)) (Graduate School, Kyushu University, Now Nippon Kokan K. K.)

2. 実験方法

2.1 試料の作成

下地金属には、市販の電解鉄を真空溶解して作成した鉄板と市販の銅板を冷間圧延したものを用いた。銅(鉄)板はエメリー研磨と化学研磨の後、銅板はエメリー研磨後めつき処理を施した。銅板のめつき処理は工業的によく行われる電解脱脂-水洗-酸洗-水洗-めつき-水洗-乾燥の順序で行った。銅板のめつき処理はエメリー研磨の直後にめつき-水洗-乾燥の順序で行った。電解脱脂浴は 70 kg/m^3 NaOH 水溶液 (353 K), 酸洗浴は 70 kg/m^3 H_2SO_4 水溶液 (298 K), めつき浴はいわゆる硫酸浴⁷⁾ (313 K) であり, めつき条件を Table 1 に示す。めつき時間は Zn-Co, Zn-Ni 合金めつき, Zn 単独めつきでは 300 s, Zn-Fe 合金めつきでは 200 s とした。この場合のめつき厚は Zn-Co, Zn-Ni 合金めつき, Zn 単独めつきでは約 $10 \mu\text{m}$, Zn-Fe 合金めつきでは約 $7 \mu\text{m}$ である。合金めつき層の合金元素の含有率は合金元素と下地金属の種類によらず約 10% である。

2.2 腐食試験

腐食液にはクエン酸, ほう酸, りん酸二水素カリウム, バルビタールをそれぞれ $1/35 \text{ kmol/m}^3$ の割合で純水に溶かした後, 0.2 kmol/m^3 の NaOH 水溶液を加えて pH 6 に調整した緩衝液と, 3% NaCl 水溶液を用いた。

2.3 表面観察および分析

腐食進行に伴う試料表面の変化は, EPMA による

SEM 観察と XMA 分析, および X 線回折装置による回折ピークの測定に基づいて調べた。

3. 実験結果

3.1 Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板の腐食

Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板と比較のための Zn 単独めつき鋼板の腐食前の表面状態を Photo. 1 に示す。合金元素の種類によつて析出物の形態が異なるが, Zn 単独めつき鋼板の場合の六角形の板状での析出形態とは違う。また Zn 単独めつき鋼板の場合と比較して合金めつき鋼板における析出物は極めて微細である。このような電着状態の合金めつき鋼板の表面の腐食は, 合金元素の種類にかかわらず Photo. 2 のような溝状の腐食形態を経て進行する。

Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板と Zn 単独めつき鋼板試料を緩衝液 (pH 6) 中に浸漬して E_{corr} の経時変化を調べた。Fig. 1 に示すように, めつき鋼板の E_{corr} はめつきの種類にかかわらず浸漬時間の経過とともに約 $-1.1 \text{ V (vs. Ag-AgCl)}$ から -0.7 V へと移行するが, 合金めつき鋼板の場合にはその途中で電位の移行速度が変化する (例えば Zn-Co 合金めつき鋼板の場合には約 14 ks と約 22 ks の浸漬時間)。このような合金めつき鋼板の E_{corr} の経時変化は Zn 単独めつき鋼板のそれ (Fig. 1 の破線) とは大きく異なるとともに, その変化は定性的には合金元素の種類によらない。

Table 1. Electroplating conditions.

(a) Bath composition

	Zn	Zn-Co	Zn-Ni	Zn-Fe
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 kmol/m^3	0.5 kmol/m^3	0.5 kmol/m^3	0.79 kmol/m^3
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	0.5 kmol/m^3	—	—
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	—	0.5 kmol/m^3	—
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	1.01 kmol/m^3
Na_2SO_4	—	—	—	0.21 kmol/m^3
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.2 kmol/m^3	0.2 kmol/m^3	0.2 kmol/m^3	0.09 kmol/m^3

(b) Operating conditions: Current density 1 kA/m^2 , temperature 313 K, pH 3.0

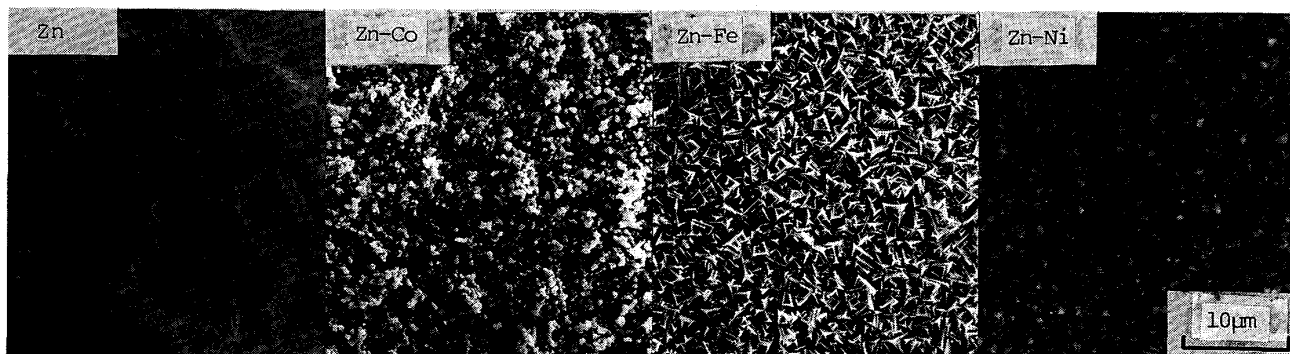
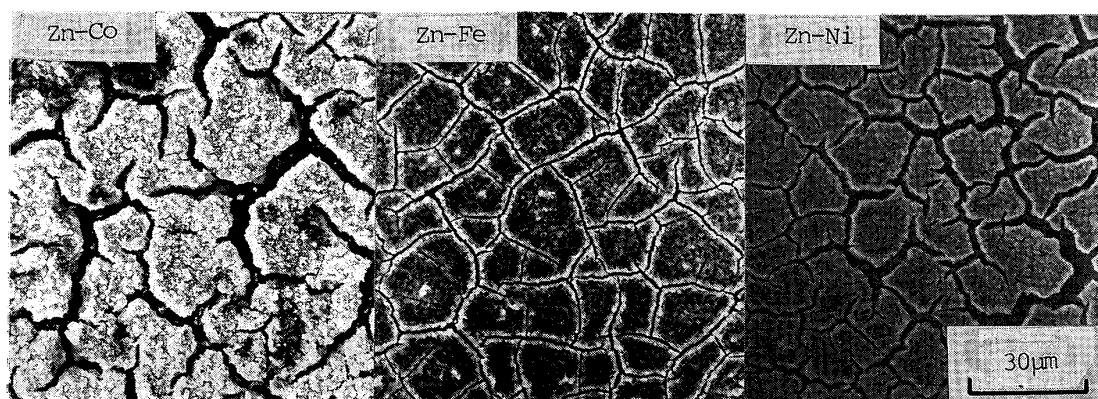


Photo. 1. Scanning electron micrograph showing crystallography of Zn and Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni alloys electrodeposited on steel.



pH 6 buffer solution, $E_{corr} \approx -0.9$ V

Photo. 2. Scanning electron micrograph showing corrosion groove of plating layer of Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni alloys on steel.

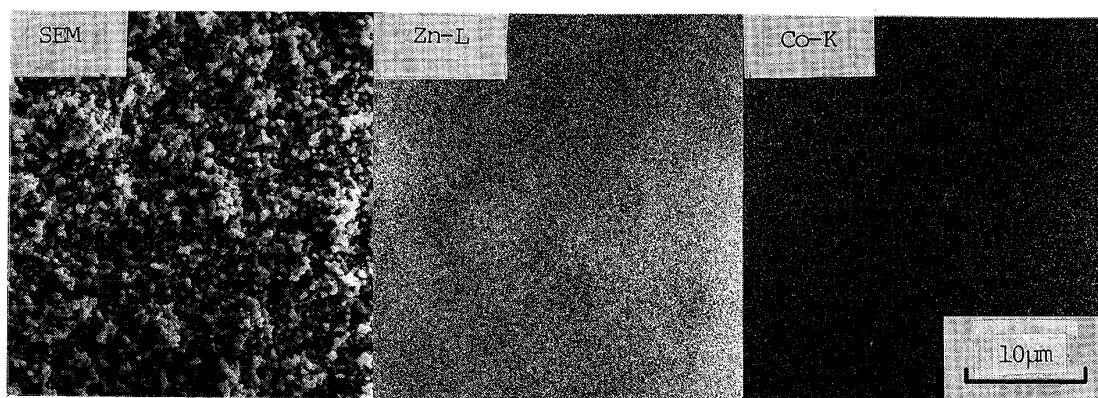


Photo. 3. Distribution of Zn and Co in electroplated Zn-Co alloy measured by EPMA.

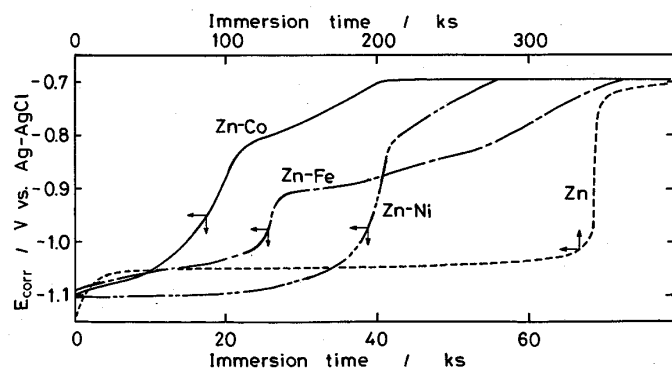


Fig. 1. Immersion time dependence of E_{corr} of steel electroplated with Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni alloys and Zn in pH 6 buffer solutions.

3.2 Zn-Co 合金めつき鋼板表面の腐食に伴う変化

Zn-Co 合金めつき試料表面の電着状態における Zn と Co の分布を EPMA で調べた結果を Photo. 3 に示す。Zn と Co はともに均一に分布していることがわかる。また電着状態での Zn と Co の深さ方向の分布を調べたところ、鋼板表面近傍で合金めつき層中の Co が濃化していることがわかった。さらに、Zn-Co 合金めつき層を X 線回折と電子線回折によつて詳細に調べたところ、

わずかに金属 Co が認められた。

前述のように腐食によつて Zn-Co 合金めつき鋼板表面には溝が形成される。このような腐食進行に伴う試料表面の変化と、その表面における Zn と Co の面分析像 (Photo. 4) によれば、溝の部分には Zn, Co ともにほとんど存在しないので、この部分では鋼表面が露出していることがわかる。また皮膜 (めつき層と腐食生成物) 中の Zn と Co はほぼ均一に分布するが、それらの量は浸

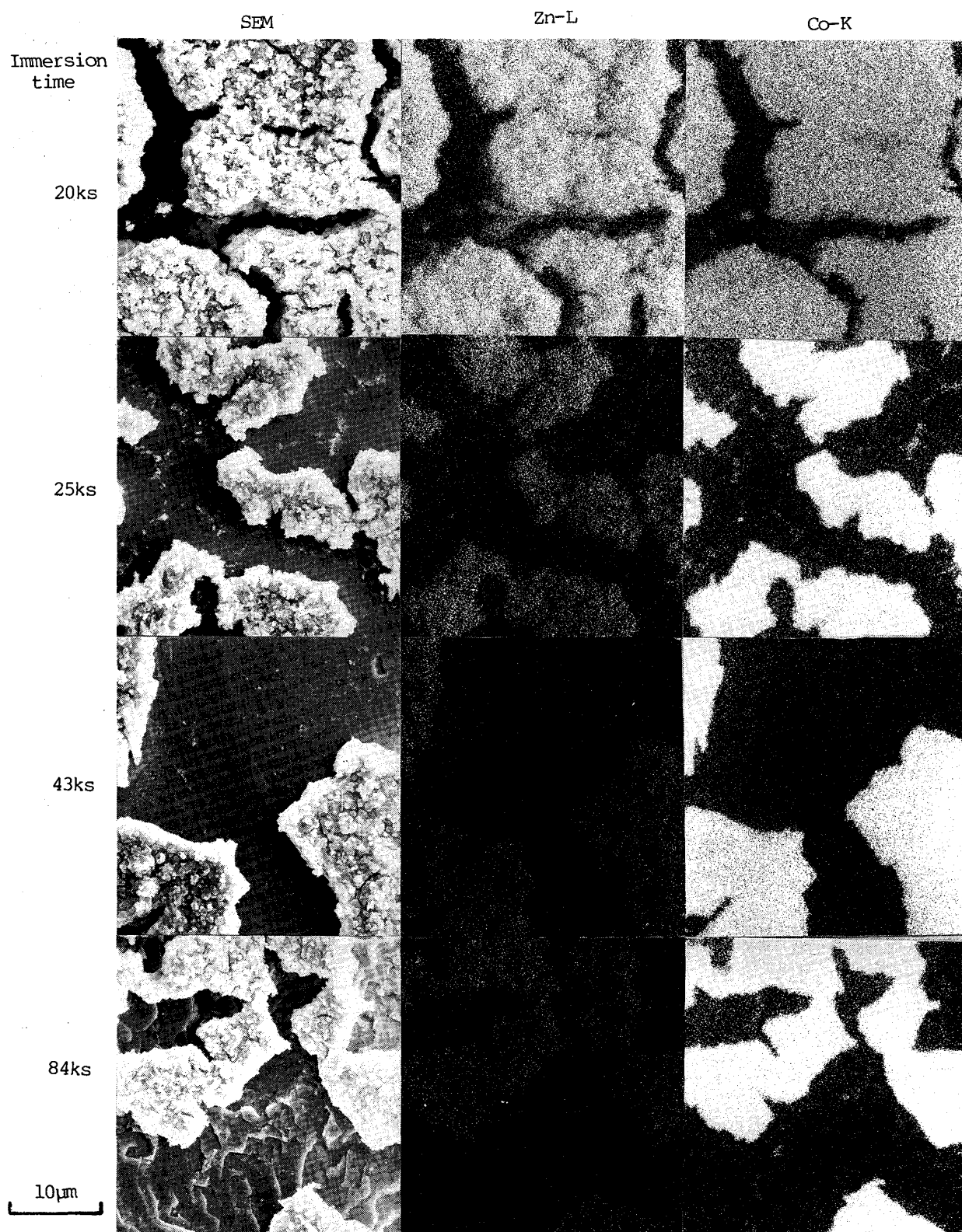


Photo. 4. Change of surface appearance of steel electroplated with Zn-Co alloy and the amounts of Zn and Co on the surface by immersion in pH 6 buffer solutions.

漬時間によつて変化して、腐食の進行に伴つて Co 濃度は増加し、Zn 濃度は減少する (Photo. 4, Fig. 2). この Zn と Co の分析結果 (Fig. 2 (b), (c)) と E_{corr} の浸漬時間変化 (Fig. 2 (a)) とを対比すると、 E_{corr} の電位移行速度の変化する浸漬時間約 20 ks で Zn 量の急減と Co 量の急増が起こることがわかる。浸漬時間が長くなるにつれて鋼表面の露出面積は大きくなるが、 E_{corr} が定常値 (-0.7 V) に達してもこの皮膜は完全には消失せず、鋼表面の腐食が起こり凹凸が現れる (Photo. 4). E_{corr} がこの定常値に達すると皮膜の量はほとんど変化しない。一方 Zn めつき銅板の場合には、溝は認められないし、 E_{corr} が -0.7 V に達すると皮膜はほとん

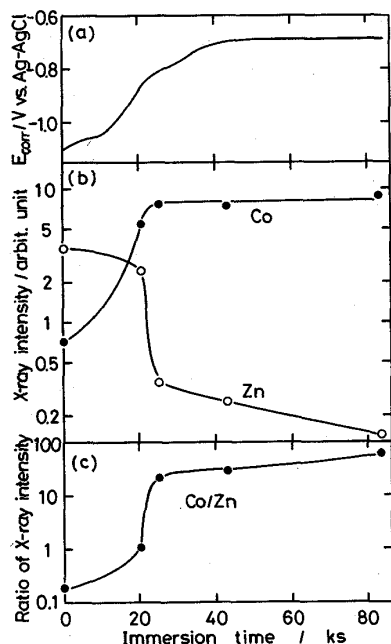


Fig. 2. Immersion time dependence of E_{corr} (a), the amounts of Zn and Co in plating layer and/or corrosion products measured by XMA (b), and the ratio of the X-ray intensities of Co-K to Zn-L (c) for steel electroplated with Zn-Co alloy in pH 6 buffer solutions.

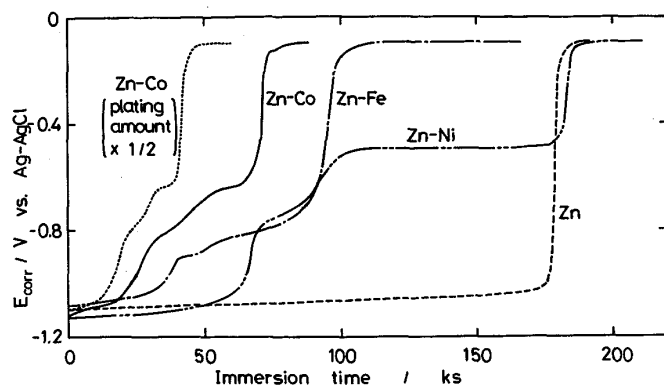


Fig. 3. Immersion time dependence of E_{corr} of copper electroplated with Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni alloys and Zn in pH 6 buffer solutions, and effect of the amount of Zn-Co plating on it.

ど完全に消失する。

腐食した試料のX線回折実験の結果から、Zn-Co合金めつき銅板、Zn めつき銅板ともに腐食生成物は β -Zn(OH)₂ と推定された。

3.3 Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき銅板の腐食

Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni めつき層の腐食過程を検討するために、下地金属を鋼に比べてかなり貴な銅に変えて、試料表面と E_{corr} の経時変化を調べた。Fig. 3 に示すように、浸漬時間の経過とともに Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni めつき銅板の E_{corr} は、合金めつきの種類にかかわらず鋼下地の場合と同様の電位 (例えば Zn-Co めつき銅板の場合では約 -1.0 V と約 -0.85 V (それぞれ浸漬時間約 20 ks, 約 30 ks)) で電位の移行速度が変化した後、ある電位 (Zn-Co めつき銅板では -0.65 V, Zn-Fe めつき銅板では約 -0.8 V, Zn-Ni めつき銅板では -0.50 V) でしばらく停滞する。その後皮膜の完全な消失とともに、急激に銅の電位 (-0.1 V) に移行する。

腐食に伴つて Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni めつき銅板試料の表面にも銅板試料と同様の溝が形成されるなど、 E_{corr} が -0.7 V に達するまでの試料表面の経時変化は、定性的には下地金属の種類 (鋼と銅) によらず同じである。

Zn-Co めつき銅板の E_{corr} の経時変化をめつき量を変えて調べた。Fig. 3 に示すように、めつき量を半分にしても E_{corr} が -1.0 V 付近に達するまでの浸漬時間はあまり変化しないが、 -1.0 V 付近から -0.6 V 付近の停滞電位までの移行時間および -0.6 V 付近での停滞時間は約半分になる。

3.4 NaCl を含む溶液中での腐食

3% NaCl 水溶液中および 3% NaCl を含む緩衝液中での Zn-Co めつき銅板の E_{corr} の経時変化を Fig. 4 に示す。これらの変化は、NaCl を含まない緩衝液中での変化 (Fig. 3) と比較して、電位の移行する浸漬時間が遅くなるが、曲線の形はほとんど変わらない。

NaCl を含む溶液の場合にも、試料表面には腐食によ

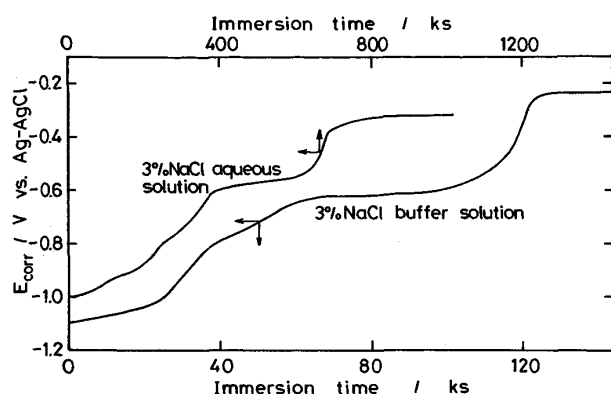


Fig. 4. Immersion time dependence of E_{corr} of copper electroplated with Zn-Co alloy in 3% NaCl aqueous and 3% NaCl buffer solutions.

る溝が形成された。

またX線回折実験により、3% NaCl 水溶液中および3% NaCl を含む緩衝液中で形成される腐食生成物は、ともに $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ であることがわかった。

4. 考 察

4.1 Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき層の腐食過程

めつき層の電着状態は、Zn めつきと Zn 合金めつき (Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき) とで大きく異なる。Zn めつき層の場合六方晶の結晶成長の際のステップとが明瞭に認められるが、Zn 合金めつき層では、微細結晶の電着組織を示す (Photo. 1)。この電着組織から、Zn めつき層では Zn の結晶面 (001) が下地の鋼板表面と平行になっていることがわかる。また Zn と鉄族金属 (Co, Fe, Ni) が共析する場合には、結晶の成長方位が変化して微細な結晶になる⁸⁾。

このような Zn-(Co, Fe, Ni) 合金めつき鋼板と Zn めつき鋼板の腐食による表面の変化を比較すると、合金元素の種類にかかわらず腐食によつてめつき層に溝が形成される (Photo. 2)。また E_{corr} の浸漬時間変化に電位の移行速度の複雑な変化が認められること (Fig. 1, 3) も合金元素の種類によらない。これらのことから判断して、Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板の腐食過程は、pH 6 の溶液中では定性的には同じであると推測されるので、以下では Zn-Co 合金めつき層の腐食過程に特に注目する。

Zn-Co 合金めつき鋼板の腐食挙動は溶液の pH などによつて異なるが、本研究では従来の多くの研究で用いられている耐食性試験の塩水 (約 pH 6 の 5% NaCl 水溶液) 噴霧試験での実験結果と比較検討するために、pH 6 での腐食について注目した。まず NaCl を含まな

い pH 6 の緩衝液中での Co 合金化によるめつき層の腐食の促進と腐食過程について考察し、食塩水中での腐食については後 (4.2) で検討する。

電位-pH 図⁹⁾によれば pH 6 の水溶液中における Zn-Co めつき層と Zn めつき層のアノード反応はともに Zn の溶解反応である。またこれらの腐食反応はともにカソード支配型であるので、Zn めつき鋼板よりも Zn-Co 合金めつき鋼板の方が、 E_{corr} の貴への移行が早いことは、めつき層中の Co が局部カソードとして働き、カソード反応を活発化したためと推測される。

Zn-Co めつき層と Zn めつき層は異なる腐食形態を示すが、この腐食形態の相違はこの局部カソードとしての Co の効果のみでは説明できない。すなわち XMA による Co と Zn の面分析結果 (Photo. 3) によれば、これらの元素はめつき層中に均一に分布しており、Zn-Co めつき試料表面での溝の発生は Co の偏析のためではない。この溝の発生は内部歪みの大きな Zn-Co (Zn-Fe, Zn-Ni) めつき層で認められること、長時間室温に放置しても溝は発生しないこと、腐食によつて溝の発生が起ることから、この溝はめつき層の応力腐食によつて発生すると思われる。

腐食過程を明らかにするためには腐食生成物を知ることが有効であるので、X線回折による腐食生成物の分析を試みた結果、Zn-Co めつき試料における腐食生成物は Zn の水酸化物 (β - $Zn(OH)_2$) であることがわかった。また Zn-Co めつき試料において、XMA によつて Co の存在が多量に確認されても腐食生成物としてその化合物 (水酸化物や酸化物) を見出すことができないので、合金めつき層の腐食が起こつても Co はほとんど溶解せずに、金属状態で腐食生成物 (Zn 水酸化物) 中またはめつき層表面に残存するものと思われる。

このように Zn めつき層と Zn-Co めつき層とでは腐食反応、腐食形態が異なるとともに、腐食過程の大きな相違が E_{corr} の経時変化 (Fig. 1, 3) からわかる。Zn めつき層の場合、めつき層がほぼ完全に溶出するまで E_{corr} は (約 -1.1 V) であまり変化せず、完全に溶出すると下地金属の電位にまで急激に変化する。それに対して Zn-Co めつき層の場合には、電位の移行速度が複雑に変化しながらゆるやかに下地金属の電位にまで変化する。 E_{corr} の経時変化とめつき皮膜の変化を対応させることは腐食過程を知るために重要と思われるが、従来この対応関係を検討した報告は少ない^{10)~12)}。

pH 6 の緩衝液中における Zn-Co めつき試料の E_{corr} の電位の移行速度は複雑に変化しており (Fig. 1, 3)、この腐食過程はいくつかの過程を経て進行する。 E_{corr}

の経時変化に対するめつき量の影響を調べた実験結果 (Fig. 3) によれば, -1.1 V から -1.0 V 付近までの E_{corr} の移行時間はめつき量に依存しないので, この電位領域ではめつき層の表面のみが腐食されること, すなわちめつき層からの Zn の溶出と Co の濃化が起こり, 腐食生成物が形成されることがわかる. -1.0 V 付近から -0.6 V 付近の停滞電位までの変化時間はめつき量にはほぼ比例していることから, この電位領域では, めつき層の深さ方向での腐食反応が進行しているものと思われる. また E_{corr} の経時変化と皮膜 (めつき層と腐食生成物) 中の Zn と Co の分析結果とを対応させると, -0.8 V 付近での E_{corr} の移行速度の変化は, めつき層表面または腐食生成物中での Co の濃化に起因するものと推測される.

下地金属が銅の合金めつき試料の E_{corr} の経時変化には, -0.65 V 付近での停滞が認められる (Fig. 3). また約 -0.7 V の E_{corr} となつた銅下地 Zn-Co めつき試料の表面を観察すると, 暗黒色の腐食生成物の存在が認められた. これらのことから, 銅下地のめつき試料で観察された約 -0.7 V の定常値は銅の電位だけで決まるものではなく, 腐食生成物と金属 Co の存在が影響していることがわかる. 前述のように腐食生成物は Zn 水酸化物 ($\beta\text{-Zn(OH)}_2$) と推測され, Zn(OH)_2 は絶縁体であることから, その電位は金属 Co の関与する電極反応に支配されているものと思われる.

腐食によつて合金めつき層に溝が発生し下地金属が露出すると, その表面がカソードとして働くので, めつき層中の Zn の溶出が促進される. しかし腐食進行に伴い溝の幅と下地金属の露出面積がかなり大きくなると, 皮膜が存在していても, 鋼の腐食が顕著に認められる (Photo. 4). つまり E_{corr} が -0.7 V 近傍になると, 鋼表面と皮膜の電位が近くなり皮膜の犠牲防食作用がなくなるために, アノード反応として溝を通しての鋼の溶出も起こる.

これらの実験結果, とくに Zn-Co 合金めつき試料についての結果から pH 6 の緩衝液中での Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板の腐食は次のようにして進行するものと思われる: (1) 合金元素 (Co, Fe, Ni) の局部カソード作用によつて Zn の溶出が促進され, Zn めつき鋼板に比べて大きな腐食速度となる. (2) めつき層表面における腐食生成物としての Zn 水酸化物の形成と, 応力腐食による溝の発生とが起こり, 鋼表面が露出するとめつき層中の Zn の溶出がさらに加速される. (3) めつき層表面または腐食生成物中で合金元素 (Co, Fe, Ni) が濃化し, 腐食進行に伴い溝の幅と鋼の露出面積が増大

する. (4) 皮膜が極めて少なくなり, 試料表面の合金元素 (Co, Fe, Ni) 量が減少するとともに, 露出した鋼表面の腐食が著しくなる.

4.2 Zn-Co 合金めつき層の腐食に対する環境の影響

NaCl を含まない pH 6 の緩衝液中での Zn-Co めつき鋼板の腐食過程はすでに述べたので, ここではこの腐食過程に対する溶液中の NaCl の影響と溶液の pH 緩衝作用の影響について検討する.

NaCl を含む緩衝液中での E_{corr} の経時変化 (Fig. 4) は, NaCl を含まない場合 (Fig. 3) に比べて, 電位の移行する浸漬時間はわずかに遅くなるが, その曲線の形はほぼ同じである. 腐食形態については, NaCl 無添加の場合と同様の溝が形成された. 腐食生成物は, NaCl 無添加の場合 ($\beta\text{-Zn(OH)}_2$) と異なり, 塩基性塩化亜鉛 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$) であつたが, この塩基性塩化亜鉛も絶縁体である. これらの結果から, 溶液中への NaCl の添加によつて腐食生成物の種類が変化するが, 腐食過程は定性的には変化しないものと思われる. 腐食の進行速度は NaCl 添加により遅くなるので, Zn 水酸化物よりも塩基性塩化亜鉛の方が安定であるのかもしれない.

緩衝作用のない NaCl 水溶液中においても形成される腐食生成物は塩基性塩化亜鉛であつた. またこの溶液中での E_{corr} の経時変化は, 緩衝液中でのそれと比べて E_{corr} の変化し始める浸漬時間が極めて長くなるが, E_{corr} の経時変化の曲線の形はほぼ同じである (Fig. 4). つまり浸漬初期の腐食反応に緩衝作用の効果がとくに現れている. さらにこの溶液中でも, Fig. 3 に示した pH 6 の緩衝溶液中の場合と同じように, Zn めつき鋼板に比べて Zn-Co めつき鋼板の方が E_{corr} の変化し始める浸漬時間は短い. このことからすれば, 本実験の浸漬試験では Zn めつき鋼板に比べて Zn-Co めつき鋼板の方が腐食が起こりやすいことになり, 従来報告されている塩水噴霧試験による Zn-Co めつき鋼板の良好な耐食性の結果¹⁰⁾¹³⁾¹⁴⁾ とは一致しないようであるが, このことについては今後検討する. 一方, 前述の Zn-Co めつき鋼板の腐食過程を考慮すると, 腐食初期には Co の局部カソード作用による Zn の溶解と腐食生成物 (塩基性塩化亜鉛と Zn の水酸化物) の形成が起こるわけであるから, 緩衝作用のない溶液の場合には, Co の局部カソード作用すなわち Co 原子上での水素ガスの発生あるいは溶存酸素の還元のために電極近傍の溶液 pH が上昇して, 容易に腐食生成物の形成が起こるであろう. これらの反応によつて pH が適当な値にまで上昇すれば, 腐食生成物の溶解速度が小さくなり, 腐食生成物が容易に存在するようになることも予想される. このように

Zn-Co めつき鋼板の E_{corr} の貴への移行, すなわち腐食の進行には, 腐食初期のめつき層表面での腐食生成物の形成と電極近傍の pH がとくに大きな影響を持つことがわかる。

5. 結 言

腐食進行に伴う Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板と Zn 単独めつき鋼板の表面状態と E_{corr} の変化を調べるとともに, それらを比較することにより, 次の結果を得た。

(1) pH 6 の緩衝液中における Zn-(Co, Fe, Ni) めつき鋼板の腐食初期の腐食反応は, 合金元素 (Co, Fe, Ni) の局部カソード作用によつて Zn の溶出が促進されたために, Zn めつき鋼板のそれよりも著しい。またこれらの合金めつき鋼板の E_{corr} は, その腐食がいくつかの過程を経て進行するために複雑な経時変化を示す。

(2) pH 6 の緩衝液中での Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板の腐食過程は定性的には同じであり, それらの腐食過程は次のように推測される: (i) めつき層表面における Zn の溶出と腐食生成物 (Zn 水酸化物 β -Zn(OH)₂) の形成, (ii) 応力腐食に起因する溝の発生と鋼表面の露出に伴う Zn の溶出の促進, (iii) 腐食生成物中またはめつき層表面での合金元素 (Co, Fe, Ni) の濃化と鋼の露出面積の増大, (iv) 鋼の露出面積の増加とめつき層の犠牲防食作用の消失とに伴う鋼表面の腐食の増大。

(3) 腐食液中に NaCl を添加すると, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni 合金めつき鋼板で形成される腐食生成物は塩基性塩化亜鉛に変わる。しかし腐食過程は定性的には変わらない。溶液の pH 緩衝作用がないと, pH 6 の食塩水

中でのこれらの合金めつき鋼板の腐食速度は, 極めて小さくなる。これは, 腐食に伴う電極近傍での pH 上昇によつて腐食生成物の形成が容易になるとともに, その溶解速度が小さくなるためであろう。

(4) Zn 系合金めつき鋼板の耐食性は, とくに絶縁性腐食生成物の形成と溝の発生に支配されている。

最後に, 実験に協力された九州大学大学院 (現在, (株) 神戸製鋼所) 有村光史氏, 研究遂行にあたり多くの御助言をいただいた九州大学工学部福島久哲助教授, 秋山徹也助手に感謝する。また本研究の一部は NiDI からの研究助成金によつて行われたものであり, ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 東 敬, 福島久哲: 日本金属学会会報, **13** (1974), p. 865
- 2) L. DOMIKOV: Metal Finishing, **63** (1965), p. 63
- 3) S. R. RAJAGOPALAN: Metal Finishing, **70** (1972), p. 52
- 4) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 771
- 5) Y. MIYOSHI, J. OKA and S. MAEDA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 974
- 6) 安谷屋武志, 鷺山 勝, 本間俊之: 日本鋼管技報, **105** (1984), p. 82
- 7) 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), p. 574
- 8) 西原清康, 倉知三夫, 西原 實, A. B. VILLAZOR: 日本鋳業会誌, **83** (1967), p. 1507
- 9) N. de ZOUBOV and M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, ed. by M. POURBAIX (1966), p. 406 [Pergamon Press]
- 10) 有賀慶司, 神田勝美: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 797
- 11) 神田勝美, 山根啓二: 金属表面技術, **34** (1983), p. 467
- 12) 福田安生, 土谷康夫, 寺坂正二, 中岡一秀, 原 富啓: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1782
- 13) 神田勝美, 有賀慶司: 金属表面技術, **34** (1983), p. 24
- 14) 神田勝美, 有賀慶司: 金属表面技術, **34** (1983), p. 534