

© 1991 ISIJ

論 文
//////////Zn-Fe 系めっき層の分極・溶解挙動と
定量分析への応用

谷本 幸子*・船橋 佳子*・松村 泰治*

Electrochemical and Chemical Dissolution Behavior of Zn-Fe Alloy
Coatings and Its Application to the Analysis of Zn-Fe Alloy Layer

Sachiko TANIMOTO, Yoshiko FUNAHASHI and Yasuharu MATSUMURA

Synopsis:

Electrochemical and chemical dissolution behavior of Zn-Fe alloy coatings and steel sheets was investigated, and following two methods for selective dissolution of Zn-Fe alloy coatings from steel sheets were developed.

(1) Alkali-dissolution method: In a strong alkaline solution (NaOH-triethanolamine (TEA)-H₂O), Zn-Fe coatings are dissolved taking the form of ZnO_2^{2-} and $[\text{Fe}(\text{OH})_4\cdot\text{TEA}]^-$, while steel sheets and Fe-Zn (Fe-P) coatings are insoluble because passive films are formed on the surface.

(2) Cathodic polarization electrolysis method: Under cathodic polarization (-1.2 V vs. SCE) in a NH_4NO_3 electrolyte ($\text{NH}_4\text{NO}_3-1, 10\text{-phenanthroline (o-phen)-MeOH-H}_2\text{O}$ ($\text{pH}=10$ adjusted by NH_4OH)), Zn-Fe and Fe-Zn (Fe-P) coatings are dissolved taking the form of $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ and $[\text{Fe-(o-phen)}_3]^{2+}$. At this potential, dissolution of steel sheet is prevented by the o-phen films adsorbed on the steel surface.

Alkali-dissolution method is applicable to quantitative analysis of Zn-rich Zn-Fe layer (Fe<40%) coatings and upper/down layer of Fe-Zn (Fe-P)/Zn-Fe double layer coatings.

Cathodic polarization electrolysis method is applicable to quantitative analysis of Fe-rich Zn-Fe layer (Fe<70%) coatings.

Key words: analysis; analytical method; Zn-Fe alloy coating; double layer coating; electrochemical behavior in alkaline solution.

1. 緒 言

近年、自動車用表面処理鋼板の進歩はめざましく、電気 Zn めっき、電気 Zn-Fe めっき、合金化溶融 Zn めっき鋼板などが広く利用されている。また電気 Zn-Fe めっきおよび合金化溶融 Zn めっき鋼板の上層に Fe-P あるいは Fe-Zn めっきを施した二層めっき鋼板は、化成処理性、塗装性の優れた表面処理鋼板として実用化されている^{1)~4)}。

これらの製品の品質管理には、めっき層の付着量および合金組成の把握が必須である。このため機器分析による迅速な測定システムの開発が進められており⁵⁾、また分析値の標準化に必要な化学分析法の確立も急務となっている。

従来、Zn 系めっき層の化学分析では、めっき層を酸

で溶解した後、溶解前後の重量差よりめっき付着量を求める方法⁶⁾、あるいは溶解液を原子吸光分析法あるいはプラズマ発光分光分析法を用いて分析する手法がとられている。しかし、酸溶解法では二層めっきは分別できない。また、Fe を含むめっきでは下地鋼板の溶解を伴うため、めっき層中の Fe 含有率に正誤差をもたらす。

著者らは Zn-Fe 系めっき層の付着量および合金組成を精度良く求めるため、各種めっき層の化学的・電気化学的溶解挙動について研究してきた。その結果、下地鋼板を溶解せず、めっき層のみを溶解できる二種類のめっき溶解法（アルカリ溶解法⁷⁾⁸⁾、カソード電解法⁹⁾）を開発した。本報では各溶解法における Zn-Fe 系めっき層および下地鋼板の分極・溶解挙動およびめっき層溶解のメカニズムについて報告する。

昭和 61 年 4 月・10 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1991)

* 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

2. Zn-Fe 系めっき層溶解方法と供試料

2.1 Zn-Fe 系めっき層溶解方法

開発したアルカリ溶解法^{7,8)}とカソード電解法⁹⁾の概要を以下に示す。

2.1.1 アルカリ溶解法^{7,8)}

(1) アルカリ電解法

アルカリ電解液 (5%NaOH-2%トリエタノールアミン-5% NaCl 水溶液) に浸漬した試料を定電位 (-0.7 V vs. SCE , 以下 vs. SCE は省略) に保持し, めっき層が溶解・剥離するまで電解する。

(2) アルカリ浸漬法

アルカリ浸漬液 (8%NaOH-2%トリエタノールアミン-1% H_2O_2 水溶液) に試料を, めっき層が溶解するまで浸漬する。

2.1.2 カソード電解法⁹⁾

硝酸アンモニウム-*o*-phen 系電解液 (30% NH_4NO_3 -0.3% 1,10-フェナントロリン-30%MeOH 水溶液 (アンモニア水で pH 10 に調整) に浸漬した試料を定電位 (-1.2 V) にてカソード電解し, 電解電流値が 0 mA になるまで通電する。

2.2 供試料

Zn-Fe 層の溶解挙動調査には冷延鋼板 (低炭素鋼, 以下 CR と略記) 上に電気 Zn-Fe めっき (付着量: 40 g/m^2 , Fe 含有率: 2.8~42 wt%) を施した試験材を用いた。

二層めっき上層の溶解挙動調査には鋼板上に電気 Fe-P めっき (8 g/m^2 , P 含有率: 0.1%) およびステンレス板上に電気 Fe-Zn めっき (8 g/m^2 , Fe 含有率: 50~100 wt%) を施した試験材を用いた。

Zn, 下地鋼板の溶解挙動調査には金属 Zn (99.9 wt%, ブロック), CR をそれぞれ用いた。

いずれも一定面積が露出するようにシールした。

3. Zn-Fe 系表面処理鋼板の種類

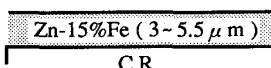
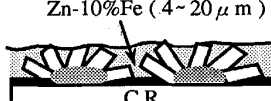
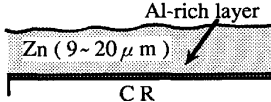
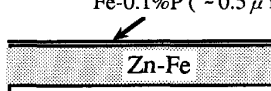
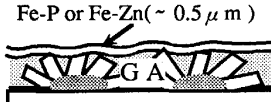
川崎製鉄(株)で製造している Fe を含む Zn 系めっき層の構造を Table 1 に示す。

電気 Zn-Fe 合金めっき鋼板 (以下 Zn-Fe と略記) のめっき層の相状態は, 表層, 内部ともに均一で, Fe 含有率は通常 10~20% である。

溶融 Zn めっき鋼板 (以下 GI と略記) では, η 相で, 2~3% の Fe を含む。また鋼板とめっき層界面に薄い Al-Fe 合金が存在する。

合金化溶融 Zn めっき鋼板 (以下 GA と略記) では, めっき層全体の Fe 含有率は 8~20% 程度であるが, め

Table 1. Structure of Zn-Fe type coatings.

Kinds of coatings	Model structure of coatings
Electrodeposited Zn-Fe (Zn-Fe)	
Galvannealed Coating (GA)	
Galvanized Coating (GI)	
Fe-P/Zn-Fe	
Fe-P/GA Fe-Zn/GA	

CR: Steel sheet

きの表層には η 相が, 内部には δ_1 相と ξ 相が複雑に析出している^{10,11)}。また熱処理条件によっては Fe 含有率の高い Γ 相が析出することもある。

Zn-Fe あるいは GA を下層とする二層めっき鋼板の Fe-P 層あるいは Fe-Zn 層は, 均一に P あるいは Zn を固溶する α' 相となっている。

4. めっき層および下地鋼板の分極・溶解挙動と溶解機構

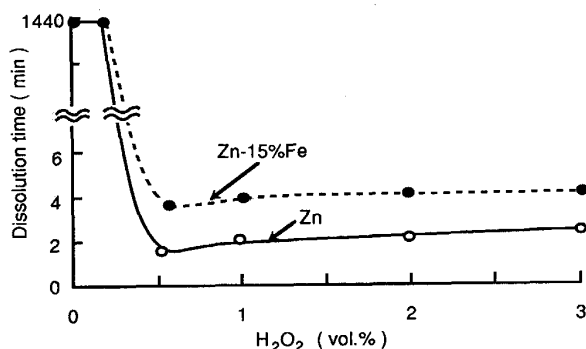
Table 1 に示したように Zn-Fe 系めっき鋼板めっき層の相状態は, 多様で複雑である。そこでこれらめっき層を分別定量するため, めっき層および下地鋼板の分極・溶解挙動について検討した。

4.1 めっき層および下地鋼板の分極・溶解挙動

4.1.1 アルカリ溶液中での分極・溶解挙動

Zn は, 両性元素で酸にもアルカリにも溶解する。一方 Fe は, pH 10 以上のアルカリ性溶液中で, 安定な不動態被膜を形成する¹²⁾。アルカリ溶液中では, Zn-Fe 層の Zn は ZnO_2^{2-} イオンとなり溶解する。同時に Fe もイオンとして溶出するが, ただちに水酸化鉄となって表面に沈着し, めっき層の溶解を妨げる。

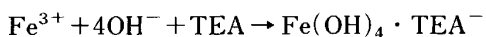
そこで Zn-Fe めっき層を完全に溶解するため, Fe イオンの沈着防止法を検討した。すなわち, NaOH をベースにしたアルカリ液に Fe イオンのキレート剤を添加すればよいと考えた。キレート剤としてはトリエタ



Solution : 8%NaOH-2% triethanolamine (TEA)-X% H_2O_2 - H_2O

Fig. 1. Effect of H_2O_2 amount on the dissolution time of Zn-Fe coatings (20 g/m^2).

ノールアミン (以下 TEA と略記), エチレンジアミン四酢酸, サリチル酸などがあるが, とりわけ TEA は (1) 式に示すように Fe^{3+} イオンと安定な錯体を生成するので¹³⁾ Zn-Fe 層中の Fe を沈澱させずに溶解できた。



$$(\log K = 41.2(\text{pH } 10)) \dots\dots\dots (1)$$

また, めっき層の溶解を促進するため, 酸化剤として H_2O_2 を添加することにし, これをもとにめっき層の溶解に最適な条件を検討した. その一例として電気 Zn めっき, Zn-15% Fe めっき層 (20 g/m^2 , $30 \times 30 \text{ mm}$) の溶解時間と H_2O_2 の濃度との関係を示す (Fig. 1). H_2O_2 0.6% 以上では Zn および Zn-15%Fe 層が短時間で溶解することがわかる. 実験の結果, 溶解速度を考慮し, 溶液組成を 8%NaOH-2%TEA-1% H_2O_2 とした.

この溶液で Fe 含有率 20% 以下の Zn-Fe 層を完全に溶解できる (Zn-15%Fe めっき層 (20 g/m^2)) を 5min 浸漬した後の試料表面の Zn 残存量: $< 0.15 \text{ g/m}^2$). 一方, Fe 含有率の高い Zn-Fe 層は表面が黒変し溶解できなかった. Fe 含有率の高い Zn-Fe 層のアルカリ浸漬液中での Fe および Zn の溶出量を調査したところ (Table 2), 溶液中の Fe/Zn 比は浸漬時間が長くなると徐々に増加していくことがわかった. このことはめっき層中の Zn が選択溶解し, その後 Fe が徐々に溶出してくることを示している.

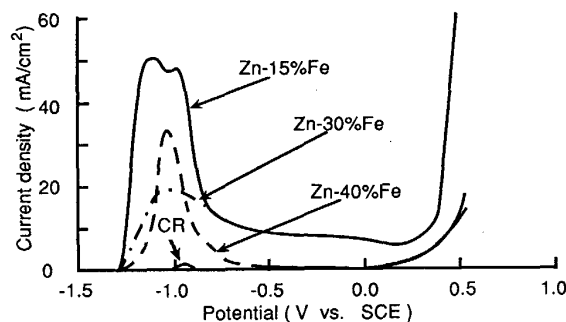
これらのことから, めっき層の溶解は以下のように進行すると考えた. アルカリ浸漬液中で Zn-Fe 層の Zn がまず溶出する. 取り残された Fe は, いったん水酸化物を生成し, 溶液中の TEA と速やかに反応して溶解する. めっき層中の Fe 含有率が低い場合, 水酸化鉄の生成速度より TEA の錯形成速度が大きく, 溶解が促進される. しかし, Fe 含有率が増大すると, TEA との錯形成反応が追従できず, Fe の水酸化物がめっき層表面

Table 2. Dissolved amount of Zn and Fe from Zn-34%Fe coating.

Dissolution time (min)	Zn (g/m^2)	Fe (g/m^2)	Fe/Zn
10	9.65	0.071	0.007
20	16.3	2.23	0.137

Sample : Zn-34%Fe coatings (40 g/m^2)

Solution : 8%NaOH-2%TEA-1% H_2O_2 - H_2O



Electrolyte : 5%NaOH-2%TEA-5%NaCl- H_2O

Fig. 2. Polarization curves of Zn-Fe coatings and steel sheet (CR).

を被覆してついには不動態化し, 溶解が停止する.

そこで Fe 含有率の高い Zn-Fe 層を溶解するため, 電解により強制的に溶解する方法を検討した. 電解液は, 浸漬液と同様 NaOH と TEA を主成分とし, Zn-Fe 層の電解速度を上げるため NaCl を添加した.

アルカリ電解液中でのめっき層および CR の電位-電流曲線を Fig. 2 に示す. CR は, $-1.0 \sim -0.8 \text{ V}$ で溶解するが, 電位を上げると不動態化する. Zn-Fe めっき層は, Fe 含有率により挙動が異なる. Fe 含有率 30% 以下のめっき層は -1.2 V 付近より貴側で溶解するが, 40% では $-0.5 \sim 0.0 \text{ V}$ に溶解しない電位域が現れ, 溶解電位幅が狭くなっている. 電流値は, -1.0 V 付近で極大となる.

この結果によれば, CR が全く溶解しない電位でめっき層を電解すればめっき層のみが選択溶解されるはずである. 電解電位としては, 4・2・1 で述べるように CR の電解電位と Fe 溶出量調査結果 (Fig. 7) から, Fe 溶出量の最も少ない -0.7 V を設定した. Zn-Fe を用い電解した結果, Fe 含有率 35% のめっき層が完全に溶解することを確認した. しかし, Fe 含有率が 40% を超えると, めっき層が剥離するものの, 完全には溶解しなかった.

二層めっきの上層を構成する Fe-P 層あるいは Fe-Zn 層は, それぞれ P (0.05%~0.5%) あるいは Zn (10~20%) を含有するが, CR 同様 α' -Fe 相であり, アルカリ溶液中で安定であると考えられる.

Table 3. Dissolved amount of Fe-P and CR in alkali solution.

Dissolution time (min)	Fe dissolution rate ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
	Fe-P	CR
30	3.1	3.2
60	5.9	6.1

Solution : 8% NaOH-2% TEA-1% H_2O_2 - H_2O

Table 4. Dissolved amount of Fe-Zn in alkali solution.

Fe(%) in Fe-Zn	($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		
	Without metal Zn		With metal Zn
	Fe	Zn	Fe
100	3.6	—	1.6
85	7.2	2.1	1.9
70	6.2	3.8	3.1
50	30.8	71.0	27.7

Solution : 8% NaOH-2% TEA-1% H_2O_2 - H_2O

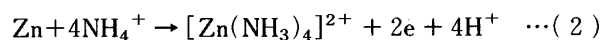
Fe-P 層および CR をアルカリ浸漬液に浸漬し、溶出した Fe を分析した結果を Table 3 に示す。Fe-P 層から溶出する Fe 量は 60 min 浸漬しても CR と同様約 $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($0.06 \text{ g}/\text{m}^2$) で、ほとんど溶解しないことがわかる。

一方、浸漬法での Fe-Zn 層の溶解量を Table 4 に示す。Zn 含有率 30% 以下のめっきでは、Fe 溶出量は $3 \sim 7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($0.03 \sim 0.07 \text{ g}/\text{m}^2$) となり、Fe-P 層と同様溶解しないことがわかる。Zn 含有率が高くなるとめっき層の溶解量が多くなっている。しかし二層めっきの場合、下層には Zn-Fe 層が存在するので、犠牲防食効果により上層の溶解は少なくなると考えられる。そこで Fe-Zn 層に金属 Zn (ショット) を共存させた場合の Fe 溶出量を調査し、Table 4 に併記した。Fe-Zn 層からの溶解量は、金属 Zn の共存により減少しており、その効果が確認できた。

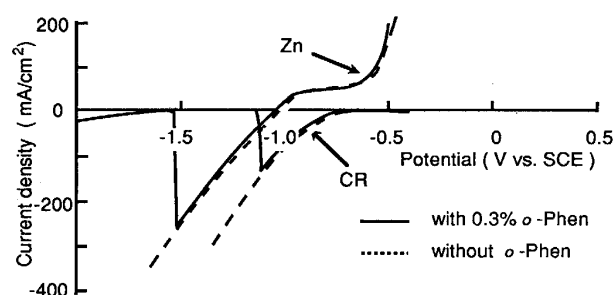
4.1.2 硝酸アンモニウム *o*-phen 系電解液中での分極・溶解挙動

4.1.1 で述べたように、アルカリ溶解法では Fe 含有率 40% までの Zn-Fe 層を溶解できる。しかし GI, GA では、界面に Fe 含有率の高い合金が濃化して完全には溶解できない。そこで更に Fe 含有率の高いめっき層の溶解方法を検討した。

金属 Zn を多量の NH_4^+ イオンが共存する溶液に浸漬すると、(2) 式の反応が起こり、Zn はアンミン錯体として溶解する。



Zn-Fe も同様に溶解するが、Zn の溶解に伴い、溶出した Fe^{2+} イオンは水酸化鉄となって沈殿する。硝酸ア

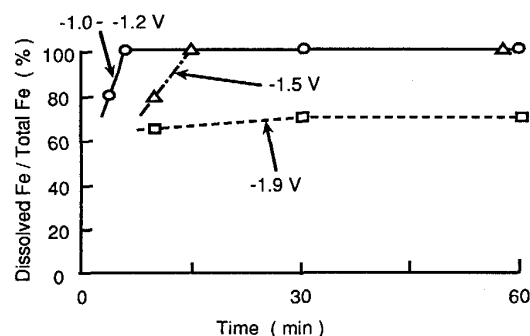
Fig. 3. Polarization curves of Zn and CR in 30% NH_4NO_3 -30% MeOH - H_2O solution.

ンモニウム-*o*-phen 系電解液は、Fe のキレート剤として *o*-phen を添加した溶液で、めっき層および下地鋼板への溶解作用がアルカリ溶液に比べて極めて強い。しかしこの溶液中でめっき層をカソード分極すると、下地鋼板の溶解が抑制でき、めっき層を迅速に溶解できた。

Fig. 3 に *o*-phen 無添加の硝酸アンモニウム系溶液と、*o*-phen 添加の硝酸アンモニウム系電解液中での金属 Zn および CR の電位-電流曲線を示す。Zn は、 -1.0 V 付近を境に、貴・卑側共に電流値が大きく立ち上がり、カソード側、アノード側にかかわらず溶解が進行する。*o*-phen 添加溶液では約 -1.5 V 以下では電流値が急激に低下し、溶解量が減少する。CR は -0.65 V 付近でわずかにアノード電流がみられるが、これ以上の高電位域では不動態化する。一方、 -0.65 V より卑側の電位域ではカソード電流が流れ、溶解する。*o*-phen 添加溶液では電位を -1.0 V 付近まで低下させると負電流値は減少し、さらに $-1.1 \sim -1.5 \text{ V}$ の電位域では、電流が流れなくなる。

Zn-Fe めっき層を溶解するには、CR が溶解せず Zn が溶解する電位で電解すればよい。Fig. 3 によれば、CR は -0.65 V より貴側、あるいは $-1.1 \sim -1.5 \text{ V}$ の電位域では溶解しない。一方、Zn はアノード側、カソード側のどちらでも溶解する (4.1.3)。Zn-Fe 層を -0.65 V 以上の電位でアノード電解すると、めっき層は 1 min 足らずで溶解するが、鋼板の表面全域に水酸化鉄が沈着する。これはめっき層中の Fe の一部がアノード電解により Fe^{3+} まで酸化され、*o*-phen と反応せずに $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生成するためである。

一方、 $-1.1 \sim -1.5 \text{ V}$ の電位域でカソード電解すると、Zn-Fe 層は完全に溶解し、水酸化鉄の沈着もみられない。このことから、Zn-Fe めっき層の溶解には、アノード電解よりカソード電解が有効であることがわかる。カソード電解中は、めっき表面にアンモニウムイオンを引きつけ、Zn の化学溶解反応を促進する (4.1.3)。



Sample : GA (100 g/m², Fe 10%)

Electrolyte : 30%NH₄NO₃-0.3% *o*-phen-MeOH-H₂O

Fig. 4. Effect of electrolysis potential on dissolution rate of Zn-Fe coatings.

しかしめっき表面では同時に水素も発生し、その発生量が負電位域ほど増大してめっき層の溶解を妨げる。そこで電解電位とめっき層の溶解速度を調査した。Fig. 4に示すように $-1.0 \sim -1.2$ V で電解すれば、めっき層は短時間(約 5 min)で溶解することがわかった。溶解後の試料表面の Zn 残存量を定量し、めっき層が完全に溶解したことを確認した。

硝酸アンモニウム-*o*-phen 系電解液の Fe に対する化学的溶解作用は極めて大きく、CR を浸漬した場合 60 min で約 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (5 g/m²) の Fe が溶出するので、電位を規制しなければならない。二層めっきをカソード電解した場合、Fe-Zn 層は完全に溶解する。一方、Fe-P 層は電位規制すれば鋼板同様溶解しない。しかし下層の Zn-Fe 層の溶解にとまらぬ、Fe-P 層が剥離して溶液中に浸漬状態になると、完全に溶解するので二層の分別定量はできなかった。

4.1.3 カソード電解法におけるめっき層の溶解機構

カソード電解法による Zn-Fe 層の溶解挙動は、硝酸アンモニウム-*o*-phen の電解液を用いた場合のみに見られる特殊な現象であり、アンモニウム塩としては硝酸塩を使用しなければならない。各種アンモニウム塩(硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムおよび塩化アンモニウム)-30%MeOH-水溶液中での Zn および CR の分極挙動を Fig. 5 に示す。硫酸塩、塩酸塩系電解液中では Zn の溶解はアノード電流が流れて進行する (Fig. 5a))。これに対し、硝酸塩ではカソード側でもアノード側でも進行する。カソード電流が流れる電位域での Zn の溶解速度はかなり大きく、 -1.2 V における溶解量は、硫酸塩系、塩酸塩系(アノード溶解)の数十倍となる。また CR でも (Fig. 5b)) 硝酸アンモニウムでは、カソード電流の立ち上がり (-0.65 V) が他に比べて貴側にシフトしており、カソード電解時には試料の近傍で濃厚溶液

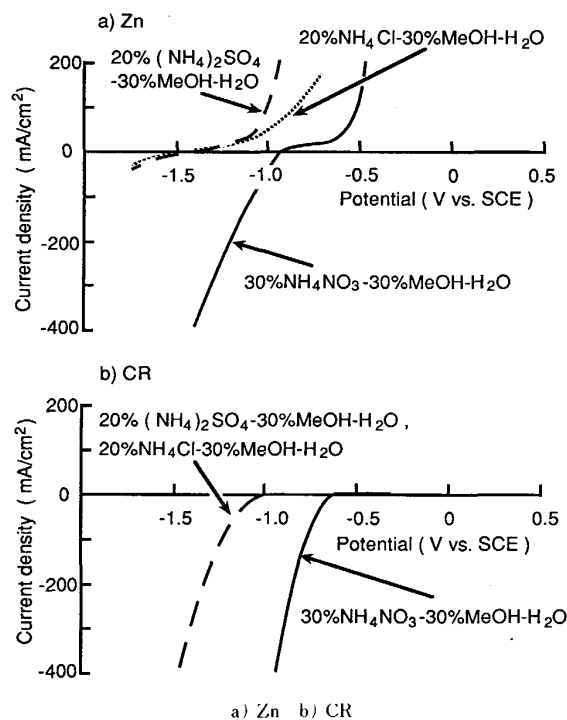


Fig. 5. Polarization curves (pH 10).

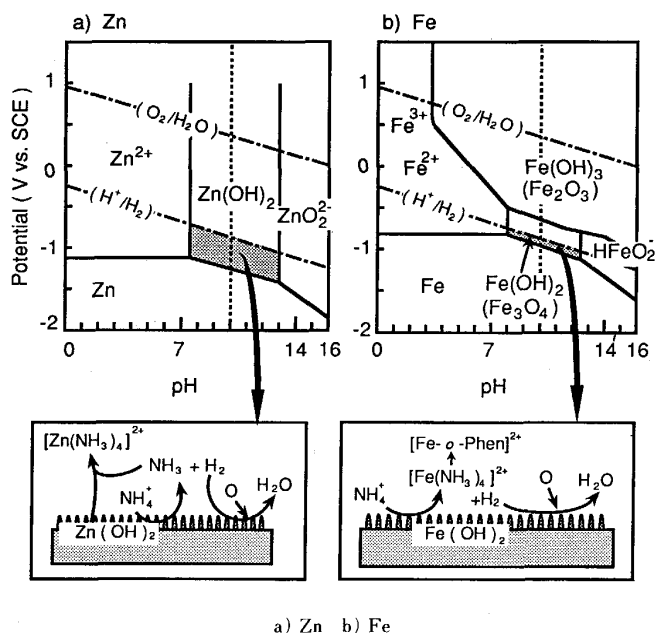
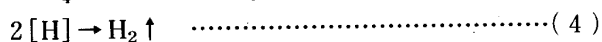
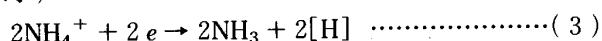


Fig. 6. Potential-pH equilibrium diagram (Zn-H₂O, Fe-H₂O) and dissolution models.

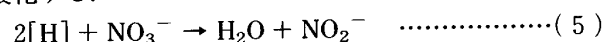
が拡散するゆらぎが観察される。

硝酸アンモニウム系でのカソード分極挙動の特異性は、硝酸イオンの働きにより説明できる。pH-電位ダイヤグラム (Fig. 6) に付記したように、pH 10 付近の水素発生電位は -0.6 V であり、これ以下の電位では水素発生反応が起こりうる。アンモニア塩の水溶液中では正に帯電した NH₄⁺ イオンが電極近傍に濃化し、反応

(3), (4)が進行すると考えられる. ([H] : 吸着水素原子)

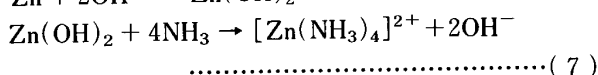
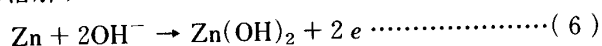


この時 NO_3^- が溶液中に存在すると, NO_3^- の復極作用¹⁴⁾ により [H] が反応(5)により試料表面より速やかに除去され, 反応(3)の平衡が右側にずれて NH_3 が濃化する.



これらの反応をもとに, 硝酸アンモニウム-*o*-phen 系電解溶液中での Zn および下地鋼板の溶解挙動は以下のように説明できる (Fig. 6).

Zn は, 電位-pH ダイアグラム¹⁵⁾ によれば pH 10 付近の水溶液中では, -1.3 V 以上の電位で $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の被膜を形成する. 一方, 硝酸アンモニウム系電解液中で -0.65 V 以下の電位で電解すると, 生成した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は試料表面に NH_3 が濃化するためアンミン錯体となって溶解する.



Zn の電位-電流曲線 (Fig. 5a) において, -0.65 V 付近で変極し, -0.9 V 以下でカソード電流が観察されるのは, -0.65 V 付近から $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 生成 (反応(6)) と NH_3 生成 (反応(3)) の二つの反応が同時に進行しているためと考えられる.

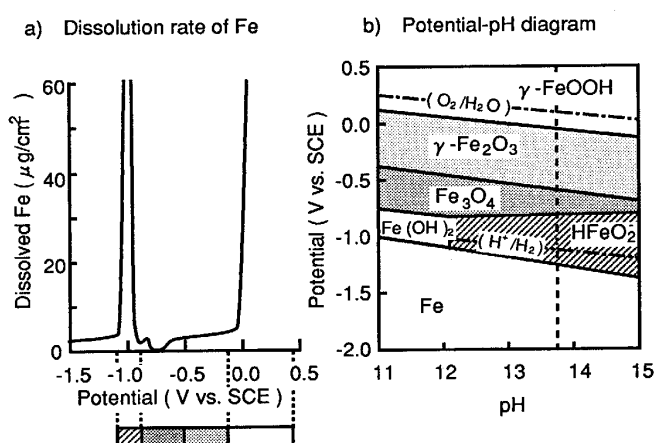
Fe も pH 10 付近の水溶液中では $-1.0 \sim -0.45\text{ V}$ に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の被膜が生成する電位域が存在し, Zn と同様の機構で溶解が進行すると推定される. Fe は Zn ほどアンミン錯体が安定でなく水酸化物が沈澱しやすいが, 溶出した Fe^{2+} はただちに *o*-phen と安定な赤色錯体を生成する.

4.2 下地鋼板の溶解抑制機構

4.2.1 アルカリ溶解法

アルカリ浸漬法は, 強アルカリ性溶液中で Zn が溶解し, Fe が不動態化する性質を利用して下地鋼板の溶解を抑制している. その詳細は 3.1 に述べたので省略するが, この方法では Fe 含有率の高い ($>20\%$) Zn-Fe 層は溶解できない. アルカリ電解法は, アノード分極することにより Fe 含有率の高いめっき層をも強制的に溶解できるようにした. この方法では Fe 含有率の高いめっき層を分極し, しかも Fe を溶解しない電解電位の設定がポイントであり, 3.1 に述べたように, その最適電解電位は -0.7 V であった.

鋼板の分極挙動を詳しく調査するため, CR を定電位



Electrolyte : 5%NaOH-2%TEA-5%NaCl-H₂O

Fig. 7. Dissolution rate of CR and potential-pH equilibrium diagram (Fe-H₂O).

電解 (調査電位: $-1.5 \sim -0.2\text{ V}$, 電解時間: 20 min) したときの Fe 溶出量 (電解時間: 20 min) を測定した結果を Fig. 7a) に示す. $-1.1 \sim -0.8\text{ V}$ では, Fe が相当量溶出する. 電位-pH ダイアグラム¹⁶⁾ (Fig. 7b)) から判断すると, この領域で安定な HFeO_2^- として溶解したことを示している. しかしこの電位を除く 0 V 以下では, Fe_3O_4 あるいは Fe_2O_3 の Fe 酸化被膜が溶解を抑制すると考えられ, 実際に Fe 溶出量は極めて少ない. とりわけアルカリ電解法のめっき層溶解電位 (-0.7 V) では鋼板の溶解が認められず, この電位域では Fe_3O_4 被膜の生成が下地鋼板の溶解抑制に有効に作用していることがわかった.

なお 0 V 以上の電位では, 溶出量が急激に増加しているがこれは, TEA および Cl^- イオンの影響と考える. この電解域で Cl^- イオンが存在すると, Fe の溶解電位を卑側に移行させるという報告¹⁷⁾ がある. また TEA は, Fe との錯形成能が高く, 被膜を円滑に溶解する作用があり, この両方が作用して活性溶解したと推定される.

4.2.2 カソード電解法

C. R. ANDERSON らは, ステンレス鋼板の分極挙動におよぼす 4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (以下 DDP と略記) の影響について研究し, DDP は水溶液中で一部プロトン化するため, カソード側では鋼板表面に付着すると報告している¹⁸⁾. *o*-phen も DDP と同様にピリジン型の N を含む化合物であることから, カソード電流が流れているときには鋼板表面に付着すると考えられる. すなわち DDP, *o*-phen の N は非共有電子対を持つので, 金属の空の軌道 (多くは d 軌道) を使って電子を共有して吸着する (Fig. 8). 硝酸アンモニ

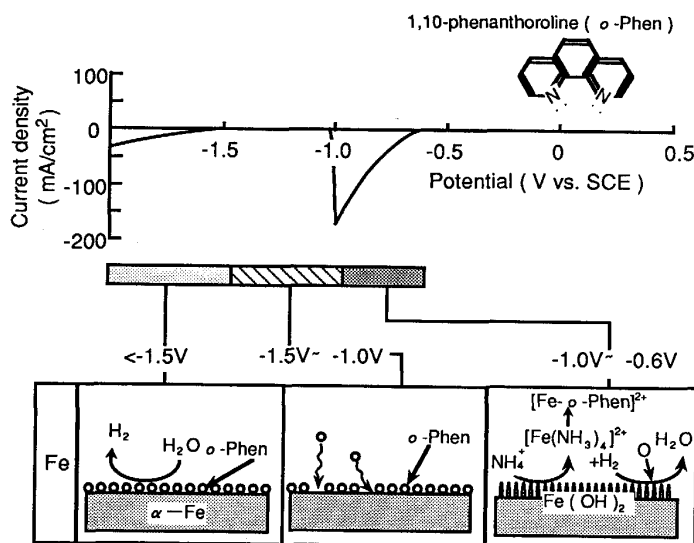


Fig. 8. Model of dissolution mechanism of Fe in NH_4NO_3 -o-phen electrolyte.

Table 5. Analytical methods of Zinc-alloy coatings.

A variety of coatings	Model structure of coatings	Method for analysis	Elements	Applicable coatings and precision (σ)
Zn-Fe		Alkali-dipping method Alkali-electrolysis method	Fe, Zn / Zn-Fe	20-60 g/m ² (0.351 g/m ²) Fe: 0-40% (0.153%)
GA		Cathodic polarization electrolysis method	Fe, Zn / GA	20-200 g/m ² (0.851 g/m ²)
GI		Cathodic polarization electrolysis method	Fe, Zn / GI	Fe: 0-70% (0.612%)
Fe-P / Zn-Fe		Alkali-dipping method	<Upper layer> Weight <Lower layer> Fe, Zn / Zn-Fe	<Upper layer> 3-8 g/m ² (0.091 g/m ²) <Lower layer> Fe: 0-20%
Fe-P/GA or Fe-Zn/GA		Alkali-dipping method	<Upper layer> Weight <Lower layer> Fe, Zn / GA	<Upper layer> 3-8 g/m ² (0.091 g/m ²) <Lower layer> Fe: 0-20%

Alkali-dipping method: Dipping in 8%NaOH-2%TEA-1%H₂O₂-H₂O

Alkali-electrolysis method: Electrolysis in 5%NaOH-2%TEA-5%NaCl-H₂O at -0.7V vs.SCE

Cathodic polarization electrolysis method: Electrolysis in 30%NH₄NO₃-0.3% o-phen
-30%MeOH-H₂O at -1.2V vs.SCE

ウム系電解液中で、CRはo-phen添加のとき-1.0V以下でカソード電流の急激な減少がみられ、鋼板の溶解が抑制された (Fig. 3)。この電位はFeの電位-pHダイアグラムで、水酸化鉄が安定に存在する電位域 (-1.0~-0.8V) と金属Feが安定な電位域 (<-1.0V) の境界である。このことは、o-phenは金属鉄が露出した場合にのみ有効に吸着することを示している。またZnについても-1.5V以下の範囲で同様の反応が推定できるが、ここでは電解電位を-1.2Vにしたので溶解が進行している。

5. 各種 Zn-Fe 系めっき層分析への適用

前述のアルカリ溶解法あるいはカソード電解法を応用して確立した各種 Zn-Fe 系表面処理鋼板のめっき層分析方法を Table 5 にまとめた。

Zn-Fe のめっき層はFeが均一に分布しており、鋼板とめっき層の界面は単純である。通常のFe含有率は10~20%なので、アルカリ浸漬法で完全に溶解できる。Fe含有率の高い場合 (<40%) には、アルカリ電解法を使用する。

GIには鋼板とめっき層界面に薄いAl-Fe合金が存在する。GAは、めっき層全体のFe含有率は8~20%程

度であるが、めっき層内の Fe の分布は不均一で、ことに鋼板とめっき層の界面には Fe 含有率の高い相が複雑に析出している¹⁰⁾¹¹⁾。このため GI および GA の溶解にはカソード電解法を使用する。

Zn-Fe あるいは GA を下層とする二層めっき鋼板の上層 (Fe-P 層, Fe-Zn 層) は、均一に P あるいは Zn を固溶する α' -Fe 相である。二層めっきの上層に機械的に微細なクラックを入れてアルカリ浸漬液に浸漬すれば、下層が溶解して不溶性の上層が剝離し、上層と下層の付着量が求められる。下層が GA の場合、GA 層に Fe 含有率の高い層が析出していると、一部未溶解のまま残存することがある。Fe-P 層, Fe-Zn 層 (α' -Fe 相) は磁着するのに対し GA の未溶解残さは磁着しないので、磁気分離により上層のみを分別する。

6. 結 言

Zn-Fe 系表面処理鋼板のめっき層の分極挙動と、これをもとに開発しためっき層溶解方法 (アルカリ溶解法, カソード電解法) について述べ、さらに 2 種のめっき層溶解方法の、鋼板の溶解抑制機構について考察した。この結果、

(1) アルカリ溶解法は、NaOH-TEA 系溶液中でめっき層を溶解し、めっき層中の Zn を ZnO_2^{2-} として、Fe を $[\text{Fe}(\text{OH})_4 \cdot \text{TEA}]^-$ として溶解できる。下地鋼板は不動態被膜を生成して溶解しないので、めっき層のみを溶解できる。

(2) カソード電解法は、硝酸アンモニウム-*o*-phen 系電解液中でめっき層を電解 (-1.2 V) し、層中 Zn を $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ として、層中 Fe を $[\text{Fe}-o\text{-phen}]^{2+}$ 錯体として溶解できる。下地鋼板は、*o*-phen が表面に吸着して溶解しないので、めっき層のみを溶解できる。

(3) アルカリ溶解法は Zn-Fe のめっき層 (Fe 含有率 40% 以下) を溶解できる。また、二層めっきに適用す

れば、Zn-Fe 層が溶解し、Fe-P 層あるいは Fe-Zn 層は不溶なので残存する。

GA ではめっき層内の Fe の分布が不均一で、Fe 含有率の高い相が析出しているので、カソード電解法で溶解できることがわかった。

さらにこの結果をもとに各種 Zn-Fe 系めっき鋼板めっき層の分別定量法を確立した。

文 献

- 1) 大和康二, 本庄 徹, 市田敏郎, 石飛広成, 川合真人: 川崎製鉄技報, **15** (1984) 4, p. 304
- 2) T. IRIE, K. KYOUNO, H. KIMURA, T. HONJO and T. YOSHIHARA, M. MATSUDA: The AES Forth Continuous Strip Plating Symposium (1984)
- 3) 乾 恒夫, 安谷屋武志: 鉄と鋼, **71** (1984), p. 520
- 4) 安田 顕, 佐藤 進, 本庄 徹: プレス技術, **37** (1986), p. 42
- 5) 山本 公, 谷本 亘, 植石規子, 松村泰治: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1618
- 6) JIS H 0401 (1983): 溶融亜鉛めっき試験方法
- 7) 京馬幸子, 船橋佳子, 松村泰治, 針間矢宣一: 鉄と鋼, **72** (1986), S417
- 8) 京馬幸子, 船橋佳子, 松村泰治, 針間矢宣一: 鉄と鋼, **72** (1986), S1295
- 9) 船橋佳子, 京馬幸子, 松村泰治, 神野義一, 針間矢宣一: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 644
- 10) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1160
- 11) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 989
- 12) W. WHITEMAN, R. RUSSELL and V. ALTIERI: Ind Eng. Chem., **16** (1924), p. 665
- 13) A. RINGBOM 著, 田中信行ら訳: 錯形成反応 (1965) [産業図書]
- 14) H. H. UHLIG: 腐食反応とその制御 (岡本 剛監修) (1974) [産業図書]
- 15) M. POURBAIX: ATLAS of ELECTROCHEMICAL EQUILIBRA in AQUEOUS SOLUTION, 307-321, 406-413
- 16) V. P. BELYAEV, I. V. PARPUTS, V. I. ARTEMEV and A. M. SUKHOTIN: Zashch Met., **20** (1984), p. 914
- 17) M. POURBAIX: CORROSION NACE, **26** (1970), p. 431
- 18) C. R. ANDERSON and G. M. SCHMID: Corros. Sci., **24** (1984), p. 835