

© 1991 ISIJ

論文

電気 Zn-Ni 合金めっき層の腐食割れ挙動

池 田 貢 基*・佐 藤 廣 士*²

An Analysis of Corrosion Cracking Phenomena of Electrodeposited Zn-Ni Alloy Layers

Kouki IKEDA and Hiroshi SATOH

Synopsis :

The corrosion cracking phenomena of electro-deposited Zn-Ni alloy layers were investigated in relation to the coating structures. Zn-Ni alloy layers with nickel content over 10%, corresponding to γ single phase are subject to the corrosion cracking at potential more noble than their corrosion potential in an aqueous solution. The corrosion cracking of these layers can be prevented by thermal treatment at temperatures above 450°C. The corrosion cracking seems to occur by internal tensile stress generated by preferential dissolution of a small amount of zinc in Zn-Ni alloy layers.

Key words : electrodeposited Zn-Ni alloy; corrosion cracking; γ phase; internal stress; thermal treatment.

1. 緒 言

近年、自動車車体の防錆力強化の観点から表面処理鋼板の開発が活発に行われ、多くの車体に適用されはじめている。その中で、電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板は自動車用防錆鋼板として優れた耐食性を有することが知られており¹⁾²⁾、その電析挙動³⁾⁴⁾や腐食特性⁵⁾⁶⁾についても数多くの研究がなされている。

電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板が耐食性に優れる要因としては、腐食環境下においてめっき層中にニッケルが濃化することや、表面に保護性の大きい腐食生成物が形成されることが挙げられており、さらにめっき層に生じる腐食割れも耐食性向上に寄与することが報告されている⁷⁾。

Zn-Ni 合金めっき層に生じる腐食割れについては、いくつかの検討がなされており⁸⁾⁹⁾、割れ発生要因としてめっき条件やめっき内部応力が影響することが知られている。

本研究では、電気 Zn-Ni 合金めっき層の腐食割れ機構を解明するため、めっき組成や腐食環境の観点から割れ挙動を調査するとともに、腐食割れに対する加熱処理の影響を検討し、腐食割れ発生要因について考察を加えた。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

板厚 0.8 mm の Al キルド冷延鋼板をアルカリ電解脱脂、硫酸酸洗後、Table 1 に示す浴組成、電解条件にて Zn あるいは Zn-7~21%Ni 合金めっきを施し、実験に供試した。めっき付着量はすべて 30 g/m² とした。めっきは支持塩、添加剤をまったく含有しない単純な硫酸浴を使用し、循環式のセルを用いてめっき液流速 1 m/min にて実験的に作製した。また、Zn-13%Ni 合金めっき鋼板については腐食割れ挙動に対する加熱処理の影響を調査するため、200~500°C のソルトバス中で 1~30 min、加熱処理を行った。

Table 1. Composition of coating tested and plating condition.

Composition of coating	Coating weight (g/m ²)	Plating condition
100% Zn Zn-7%Ni Zn-10%Ni Zn-13%Ni Zn-17%Ni Zn-21%Ni	30	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 50~200 g/l NiSO ₄ ·6H ₂ O 0~300 g/l pH : 1.5 Temperature : 60°C Current density : 30 A/dm ²

平成元年 9 月 GALVATECH '89 にて発表 平成 2 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-22)

*² (株)神戸製鋼所材料研究所 工博 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

2.2 腐食割れ調査

塩水噴霧試験 (5% 食塩水, 35°C), 塩水浸漬試験 (5% 食塩水, 室温) のほか, 同溶液中での定電流電解試験によりめっき層の腐食割れ挙動を調査した. さらに, 腐食電位と割れ発生との関係を検討するため, 5% 食塩水中で定電位電解試験を行った. 参照電極には Ag/AgCl (0.1N-KCl) 電極を, 対極には白金めっきチタン板を使用した. 食塩水はすべて特級塩化ナトリウム試薬 (純度 99.9% 以上) を使用し, イオン交換水を用いて調整した.

腐食後の試験片表面および断面について, 光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡 (SEM) あるいは EPMA で割れ発生状況を観察するとともに, 割れ個数を試験片表面の長さ 100 μm 当たりの割れ個数で評価した.

2.3 めっき層の特性調査

スパイラルめっき応力計 ((株)山本鍍金試験機社製) を用いてめっき層の電着応力および腐食にともなうめっき層の内部応力変化を測定した. その概要図を Fig. 1 に示す. 電解液としてはめっき液あるいは 5% 食塩水を, スパイラル型電極および対極にはステンレス鋼板を用

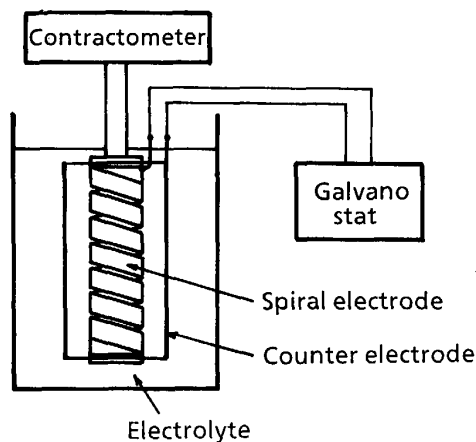


Fig. 1. Measurement method of internal stress.

い, 無攪拌状態で定電流電解にともなうスパイラル型電極のねじれ角度変化を測定することにより内部応力を求めた. また, めっき層の組成や構造を解析するため, 化学分析や X 線回折, グロー放電発光分光分析 (GDS) を行った.

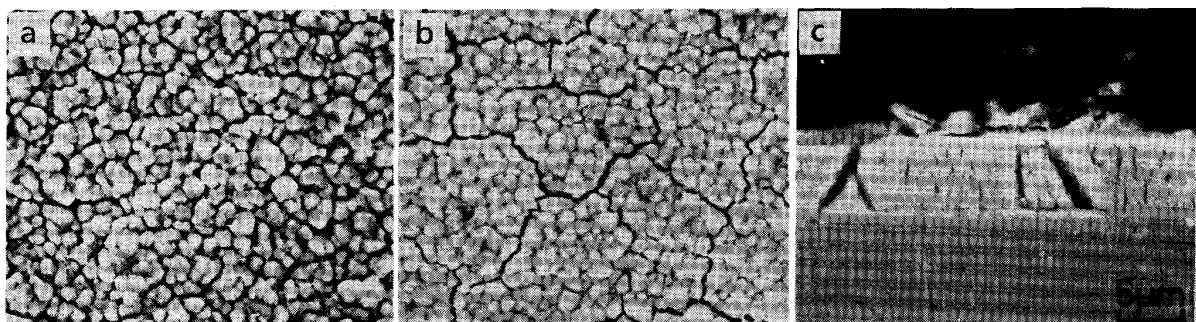
3. 結果と考察

3.1 めっき層の割れ発生状況

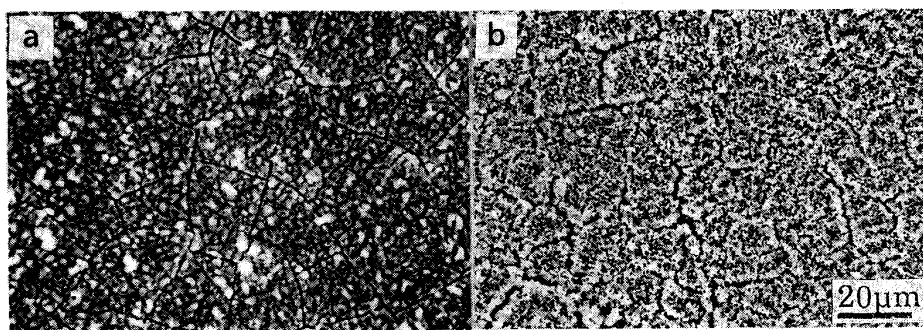
塩水浸漬試験前および 48 h 浸漬後の Zn-13%Ni 合金めっき鋼板の表面 SEM 写真と浸漬試験後の断面 SEM 写真の一例を Photo. 1 に示す. 腐食試験前のめっき層には割れはまったく認められないのに対し, 塩水浸漬試験後には粒界にそって割れが発生しており, 断面観察からこの割れはめっき層と素地鋼板の界面にまで達していることがわかる. また, このようなめっき層の割れ現象は塩水浸漬試験, 塩水噴霧試験のほか, Photo. 2 に示すように脱イオン水や強アルカリ水溶液中での浸漬試験においても認められた.

Fig. 2 に Zn-13%Ni 合金めっき鋼板の 5% 食塩水中, 2 min の定電位電解試験結果を示す. 自然電極電位よりも貴な電位においてめっき層に割れが見られ, 卑な電位では割れはまったく発生しない. これは, 割れがめっき層のアノード溶解によって起こることを示唆している¹⁰⁾. さらに, アノード定電流電解の結果では 600 C/m^2 というわずかな電気量で割れが認められ, この電気量は 0.2 g/m^2 のめっき溶解量に相当することから, 極微量の腐食によって割れが発生することがわかる. また, 割れが発生する電位域では割れ個数は印加電位の影響を受けず, ほぼ一定となっている.

次に, 5% 食塩水で電解電流密度 10 A/m^2 にて 10 min アノード定電流電解を行った時のめっき層組成と割れ発生個数の関係を Fig. 3 に, 試験後のめっき表面外観を



5%NaCl soln. RT 48 h a: Surface of coating before immersion test
b: Surface of coating after immersion test c: Cross section of coating after immersion test
Photo. 1. SEM micrographs of Zn-13%Ni coating after immersion test.



a : Immersed for 48 h in deionized water
b : Immersed for 48 h in 0.1 mol/l NaOH solution

Photo. 2. Surface micrographs of Zn-13%Ni coating after immersion test.

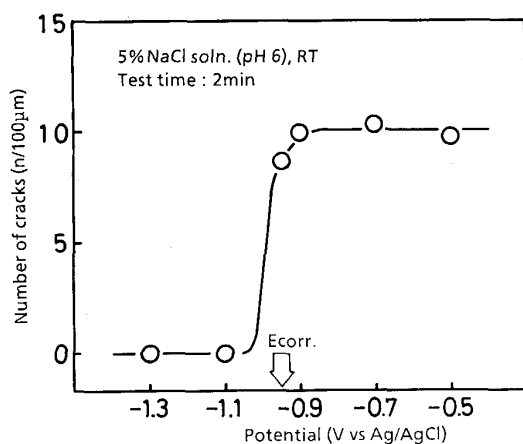


Fig. 2. Relation between number of cracks and applied potential in Zn-13%Ni coating.

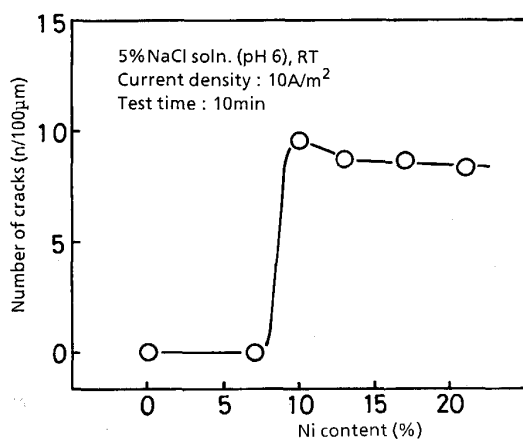
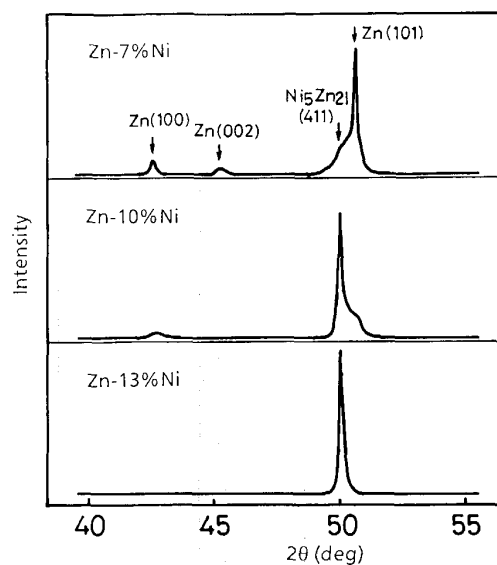


Fig. 3. Relation between number of cracks and Ni content in coatings after galvanostatic electrolysis.

Photo. 3 に示す。Zn めっき、Zn-7%Ni 合金めっきでは割れは観察されないのに対して、めっき層中のニッケル含有量が 10% 以上になると割れが発生する。この割れの発生するめっき組成領域は、Fig. 4 に示すめっき層の X 線回折結果からも明らかのように、めっき層が



Target : Co-K α

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Zn-Ni coatings.

Ni₅Zn₂₁ であらわされる γ 相主体の構造となる組成領域と一致している。

3.2 腐食割れ挙動に及ぼす加熱処理の影響

種々の温度で加熱処理した Zn-13%Ni 合金めっき鋼板について、5% 食塩水中での浸漬試験後のめっき層表面写真を Photo. 4 に、また加熱処理温度と割れ発生個数の関係を Fig. 5 に示す。450°C 以上の温度で加熱処理することによってめっき層の腐食割れは発生しなくなる。この温度は、亜鉛の融点 (419°C) とよく対応しているように思われる¹¹⁾。さらに、加熱処理時間の影響を調査したところ、500°C では 1 min の加熱処理でも割れが認められなくなるのに対し、400°C では 30 min 加熱処理を行ってもその効果が現れないことが明らかとなった。Fig. 6 に加熱処理材のめっき層深さ方向の元素分布を示すが、腐食割れが発生しない 500°C での加

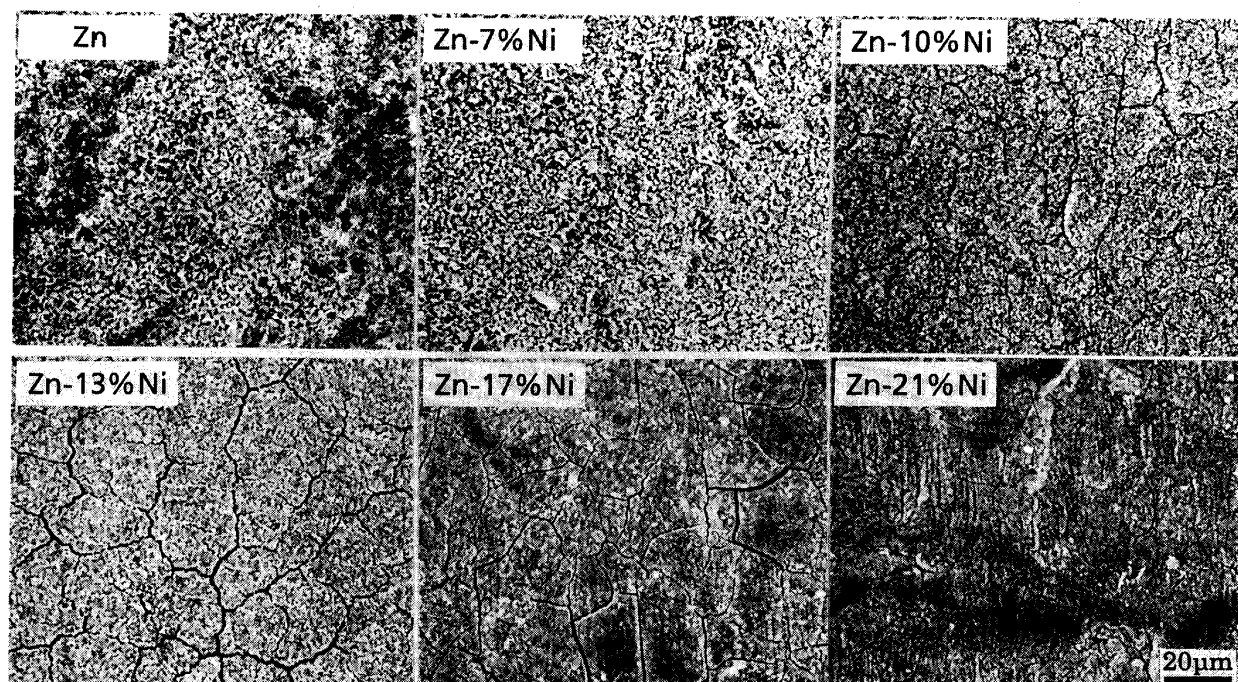
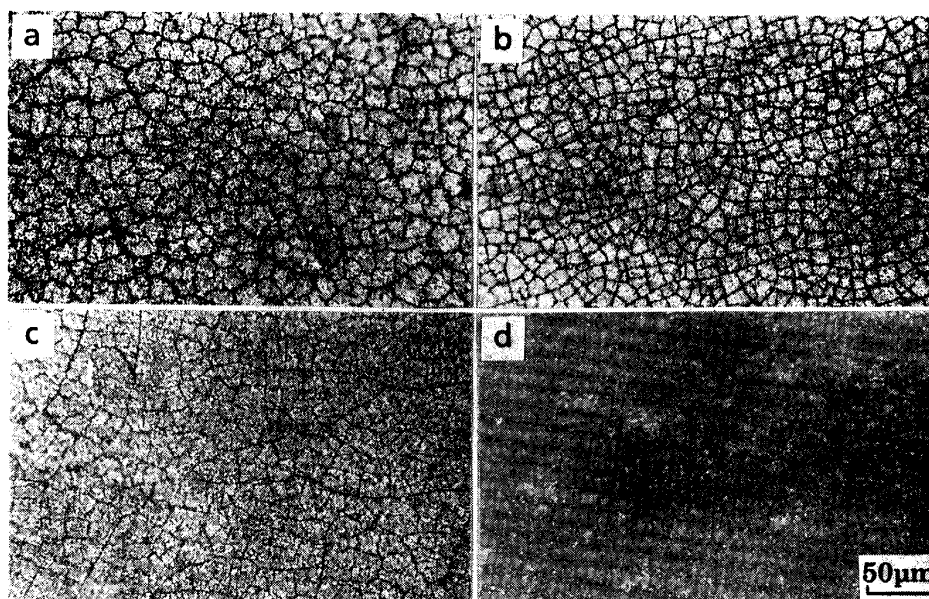


Photo. 3. Surface micrographs of coatings after galvanostatic electrolysis.



5%NaCl soln. RT 48 h

a : As-deposited coating

b : Annealed coating (300°C×10 min)

c : Annealed coating (400°C×10 min)

d : Annealed coating (450°C×10 min)

Photo. 4. Surface micrographs of Zn-13%Ni coatings after immersion test.

熱処理材では、加熱処理によってめっき層と素地鋼板の界面で亜鉛と鉄の拡散、合金化が起っていることがわかる。

Zn-13%Ni 合金めっき層の加熱処理前後のX線回折結果を Fig. 7 に示す。加熱処理前のめっき層ではブロードな γ 相 (411) のピークが見られるだけであるのに対

して、500°C での加熱処理後は γ 相に起因する数多くのシャープなピークが認められる。一般的に、X線回折ピークがブロードとなる要因としては、不均一な歪みの存在や非晶質化あるいは結晶微細化などが挙げられる。また、500°C での加熱処理後のシャープなピークは加熱にともなう内部応力の緩和や再結晶化によって γ 相が

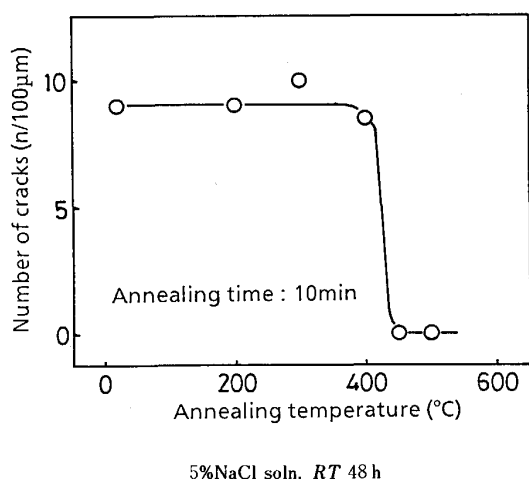


Fig. 5. Effect of annealing temperature on number of cracks after immersion test.

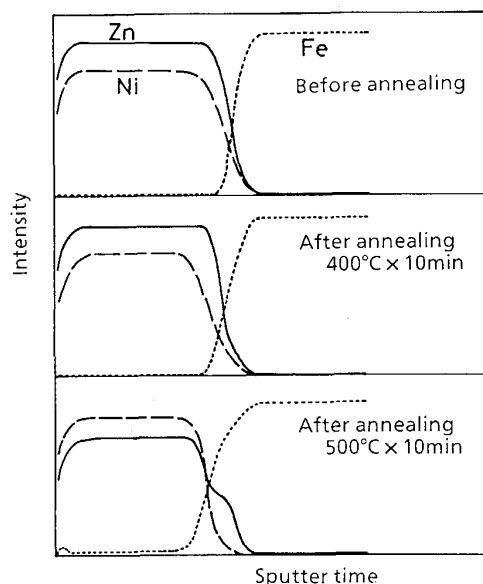


Fig. 6. Depth profiles of Zn, Ni and Fe on Zn-13%Ni coated steels by GDS.

熱力学的に安定な状態へと変化したことを示唆している。

以上の結果から、腐食割れ挙動に及ぼす加熱処理の影響を考えると、先に述べたように Zn の融点前後の加熱温度で割れ防止効果が急激に変化することや、割れ防止材でめっき層と鋼板の界面に亜鉛と鉄の拡散層が存在することから、腐食割れ防止に対する加熱の効果は Zn の拡散によってめっき層構造が熱力学的に安定な状態へと変化したことにあると推察される。

3.3 腐食割れ機構

電気 Zn-Ni 合金めっき層は、めっき層中のニッケル含有量が 10% 以上になると腐食割れが発生する。この

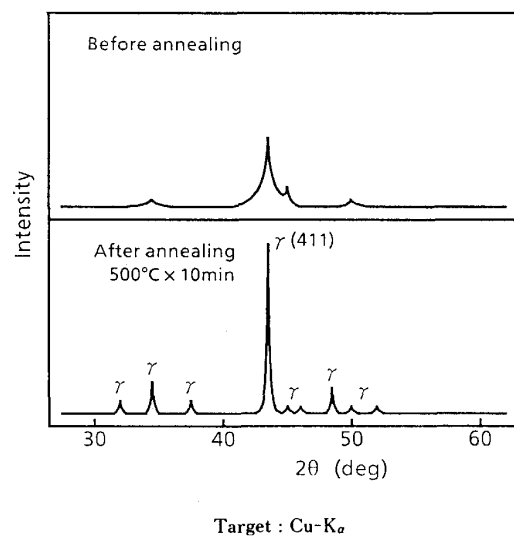


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Zn-13%Ni coating.

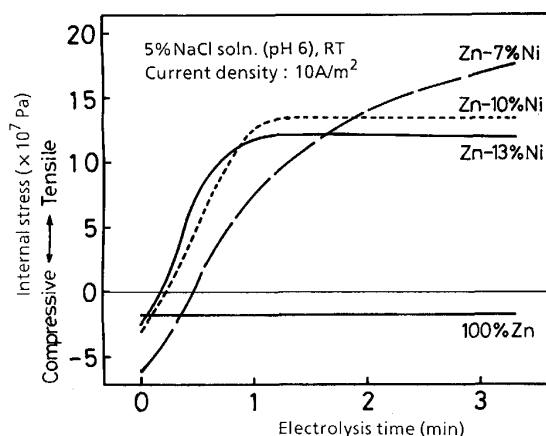


Fig. 8. Change of internal stress in Zn-Ni coatings with galvanostatic electrolysis time.

組成範囲はめっき層構造が γ 相主体となる組成領域と一致しており、また割れがめっき層のアノード溶解に起因することが明らかとなった。さらに、腐食割れはめっき層を 450°C 以上の温度で加熱処理することによって、防止できることがわかった。そこで、腐食割れの発生要因を検討するため、めっき層の内部応力に着目し、その経時変化をスパイラルめっき応力計を用いて測定した。結果を Fig. 8 に示す。電析時のめっき応力はすべて圧縮応力であるが、Zn-Ni 合金めっきではめっき層のアノード溶解により、すみやかに引張応力へと変化している。特に、ニッケル含有量が 10% 以上の Zn-Ni 合金めっきでは約 1 min の電解で一定の引張応力値となり、この時点でめっき層に割れが認められた。これに対して、Zn-7%Ni 合金めっきではめっき層のアノード溶解にともない引張応力値は増加するものの、割れは発生しな

かった。この違いをめっき層構造と合わせて考えると、Zn-7%Ni めっきではめっき層は η 相と γ 相の混相となっており、Fig. 4 の X 線回折結果から η 相主体となっている。アノード溶解によってめっき層に引張応力が生じた場合、Zn-7%Ni めっきでは γ 相に比べて延性のある η 相が多く存在するため割れは発生せず、割れによる応力緩和作用がないため引張応力は増大していく。一方、10%Ni 以上の γ 相主体のめっき層では延性に乏しいため一定の引張応力 ($10 \sim 15 \times 10^7$ Pa) に達すると割れが発生し、割れ発生による緩和作用によりそれ以上引張応力の上昇はなくなるものと推察される。このように腐食割れがめっき層の内部応力の変化に起因するとの知見は D. W. SIITARI ら⁸⁾ や M. R. LAMBERT ら⁹⁾ によっても確認されている。

Fig. 9 に Zn-13%Ni めっき層の塩水浸漬試験にともなうめっき組成の変化を示す。浸漬時間の増加とともにめっき層中のニッケルに対する亜鉛の比率は減少し、この値は 4 前後で安定となる。これは、腐食初期の段階でめっき層中の亜鉛が優先溶解し、その後、ニッケルの溶解が始まることを示唆している。また、腐食後の最終的なめっき組成は Zn-Ni 二元系平衡状態図¹²⁾ に示される熱力学的に安定な γ 相 ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) の組成に近い値となっている。

以上の結果から、Zn-Ni 合金めっき層の腐食挙動を 13%Ni を例にして Fig. 10 に示す。Zn-13%Ni 合金めっき層は X 線回折の結果では γ 相単相であるが、その組成から考えると $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ で表される γ 相 (ニッケル含有量 17.6%) よりも過剰の亜鉛を含んだ相となっており、圧縮のめっき応力を有している。腐食環境下では腐食初期において、この γ 相中の過剰の亜鉛が優先的に

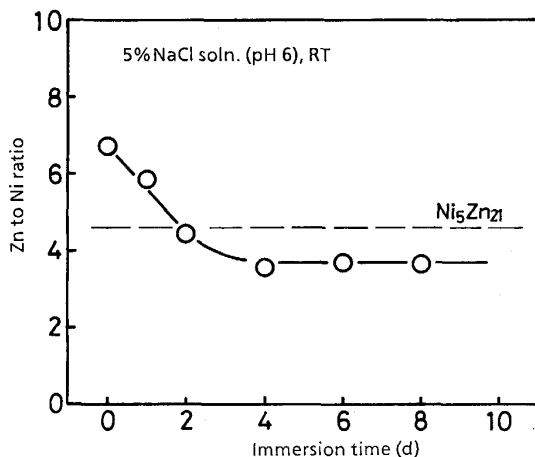


Fig. 9. Change of composition of Zn-13%Ni coating with immersion time.

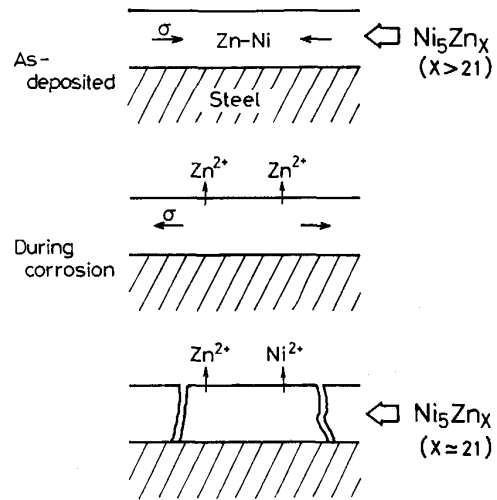


Fig. 10. Schematic diagram showing corrosion cracking of Zn-13%Ni coating in NaCl solution.

溶解し、その結果、めっき層の内部応力は引張側へと移行する。めっき層の腐食割れは亜鉛の優先溶解により生じた引張応力によって引き起こされたものと考えられる。さらに腐食が進行すると、めっき層組成は熱力学的に安定な γ 相の組成、すなわちニッケル含有量 17.6% に近い値で一定となり、その後はニッケルも同時に溶解し始める。

γ 相中に存在する過剰の亜鉛は、亜鉛の融点以上、すなわち 450°C 以上の温度で加熱処理することによって容易に素地鋼板と拡散、合金化し、その結果、 γ 相は熱力学的に安定な相 ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) へと変化する。そのため加熱処理材では、腐食環境においても、もはや亜鉛の優先溶解は起こらず、腐食割れが防止できたものと考えられる。

4. 結 言

ニッケル含有量 7~21% の電気 Zn-Ni 合金めっき層について、腐食割れ挙動をめっき組成や腐食環境の観点から調査し、割れ発生機構について検討を行った。得られた結果は次のように要約される。

1) めっき層が γ 相主体となるニッケル含有量 10% 以上の Zn-Ni 合金めっきでは、めっき層の極微量のアノード溶解によって腐食割れが発生する。

2) 腐食割れは、 γ 相内に存在する過剰の亜鉛の優先溶解で生じる引張応力によって引き起こされる。

3) めっき層を亜鉛の融点以上の温度で加熱処理することにより腐食割れは防止される。これは、 γ 相中の過剰の亜鉛が素地鋼板と拡散、合金化し、その結果めっき層が熱力学的に安定な γ 相へと変化したことに起因し

ている。

文 献

- 1) R. NOUMI, H. NAGASAKI, Y. FOBOH and A. SHIBUYA: SAE Technical Papers Series 820332 (1982)
- 2) W. R. JOHNSON and J. B. YRABLE: SAE Technical Papers Series 840213 (1984)
- 3) 福島久哲, 安谷屋武志, 東 敬: 金属表面技術, **34** (1983), p. 446
- 4) D. E. HALL: Plat. Surf. Finishing, **70** (1983), p. 59
- 5) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 771
- 6) Y. MIYOSHI, J. OKA and S. MAEDA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 974
- 7) 辻 秀徳, 上谷正明: 防錆管理, **9** (1983), p. 268
- 8) D. W. SIITARI, M. SAGIYAMA and T. HARA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 959
- 9) M. R. LAMBERT, R. G. HART and H. E. TOWNSEND: SAE Technical Papers Series 831817 (1983)
- 10) 池田貢基, 佐藤廣士, 下郡一利: 鉄と鋼, **71** (1985), S447
- 11) 池田貢基, 三木賢二, 佐藤廣士, 下郡一利: 鉄と鋼, **72** (1986), S1329
- 12) M. HANSEN and K. ANDERKO: Constitution of Binary Alloys 2nd edition (1958) [McGraw-Hill, New York and London]