

亜鉛—ニッケル合金めっき皮膜の構造と耐食性

羽 木 秀 樹*

Structure and Corrosion Resistance of Zinc-Nickel Alloy Electroplating Films

Hideki HAGI

In order to develop high corrosion-resistant Zn alloy electroplated steel sheets on the basis of suppression of the formation of corrosion groove, Zn-Ni alloy electroplating films prepared under various cathodic current densities have been analyzed by XPS, EPMA, XRD, and SEM, and the corrosion behavior of the Zn-Ni electroplated steel specimens in 3% NaCl solution has been studied. Though Zn in extremely shallow surface layer existed as oxides or hydroxides, the electroplating films consisted of approximately single phase of $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, and the concentration of Ni in the films was 15~17 mass%. The Zn-Ni alloy deposits had columnar structure. Corrosion potential of the Zn-Ni electroplated specimens 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, the oxide or hydroxides of Zn is formed on the surface of the alloy plating by the dissolution of Zn. As corrosion proceeds, the layer of the Zn corrosion products increases in thickness, and metallic Ni atoms remain in the corrosion products and/or on the plating layer. The development of corrosion causes the formation of $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ outside the oxides or hydroxides of Zn.

1. 緒 言

亜鉛めっき鋼板は亜鉛の犠牲防食作用によって耐食性の向上が図られており、長期間の高耐食性の維持のためにはめっき量を多くする必要がある。また電気亜鉛めっき鋼板はめっき量が少ないうえに、熔融亜鉛めっき鋼板よりも耐食性が劣る。しかし、めっき量を多くすると溶接性が劣化するために、めっき量が少なくても高耐食性を有する鋼板の開発が望まれ、いくつかの亜鉛合金めっき鋼板が開発された⁽¹⁾⁽²⁾。

塩水噴霧試験において亜鉛—ニッケル (Zn-Ni) 合金めっき鋼板は、亜鉛単独めっき鋼板よりも良好な耐食性を持ち、自動車用防錆鋼板として実用化されている⁽²⁾。しかし、長期間の使用に際してはその耐食性では十分ではなく、さらに高耐食性のめっき鋼板の開発が望まれている。

亜鉛—ニッケル合金めっき皮膜の腐食機構の詳細は不明であるが、これまでの研究⁽³⁾⁽⁴⁾によれば、その腐食過程の特徴は腐食生成物として塩基性塩化亜鉛 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$) が形成されることと、腐食に伴ってめっき皮膜に溝が形成されることである。腐食溝が形成されると下地の鋼板が露出するわけであるから、高耐食性のめっき鋼板の開発のためには腐食溝の形成の抑制が有効である可能性がある。腐食溝の形成の抑制に基づく高耐食性亜鉛合金めっき鋼板の開発はこれまでに進んでいない。また、腐食溝の形成にはめっき皮膜の構造が関与すると推測されるが、これらに関する従来の報告はない。

そこで本研究では、腐食溝の形成の抑制に基づく高耐食性亜鉛合金めっき鋼板の開発のための

* 機械工学科

基礎的研究として、種々のめっき電流密度でZn-Ni合金めっきを行い、その皮膜構造を走査電子顕微鏡 (SEM), X線マイクロアナライザ (EPMA), X線回折 (XRD), 光電子分光 (ESCA, XPS) によって調べた。また、それらのめっき試料の耐食性を評価するために、塩素イオンを含む水溶液中での浸漬試験を行い、腐食電位の経時変化の測定と試料表面観察とを行った。

2. 実験方法

2. 1 めっき試料の作製

下地には市販の軟鋼 (SS400, 厚さ0.5 mm) を用いた。めっき処理は、電解脱脂—水洗—酸洗—水洗—めっき—水洗—乾燥の順序で行った。電解脱脂の条件は、浴組成: 74 kg/m³ NaOH水溶液, 浴温: 353 K, 電流密度: 1 kA/m², 電解時間: 60 s, 対極: 白金とした。酸洗の条件は、浴組成: 70 kg/m³ H₂SO₄水溶液, 浴温: 室温, 時間: 5 sとした。めっき浴には、いわゆる硫酸浴⁽⁵⁾ (0.5 kmol/m³ ZnSO₄·7H₂O + 0.5 kmol/m³ NiSO₄·6H₂O + 0.2 kmol/m³ CH₃COONa·3H₂O, pH3.0) を用いた。浴温は313 Kとした。めっき電流密度は0.2~5.0 kA/m²とした。

2. 2 めっき試料表面の観察と分析

めっき皮膜の表面と断面組織の観察はSEMによった。

めっき皮膜の濃度分析と面分析はEPMA, 皮膜の構造解析はXRD, 深さ方向の元素濃度分布の測定はXPSによった。

2. 3 腐食試験

Zn-Ni合金めっき鋼板には塩素イオンを含む環境中での耐食性が特に必要とされることから、腐食液は3% NaClとし、液温は298 Kとした。

腐食液中にめっき試料を浸漬して、試料表面の変化を目視観察するとともに、腐食電位の経時変化を測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 Zn-Ni合金めっき皮膜の分析

1 kA/m²のめっき電流密度で作製しためっき試料表面をEPMAによって観察、分析した。Fig. 1に示すように、めっき皮膜表面には凹凸が認められる。しかし、ZnとNiの特性X線像にはSEM像の凹凸に対応する模様が認められない。つまり、ZnとNiの面内の濃度分布はほぼ均一であることがわかる。

アルゴンイオンによるエッチング時間を変化して、Zn, Ni, Fe, OについてXPS分析した (Fig. 2)。エッチング時間0 sすなわち皮膜表面のXPS分析結果に注目すると、ZnとOは検出されるにもかかわらず、Niは検出されない。この実験結果と、Zn2p_{3/2}とZn-Augerのピークの結

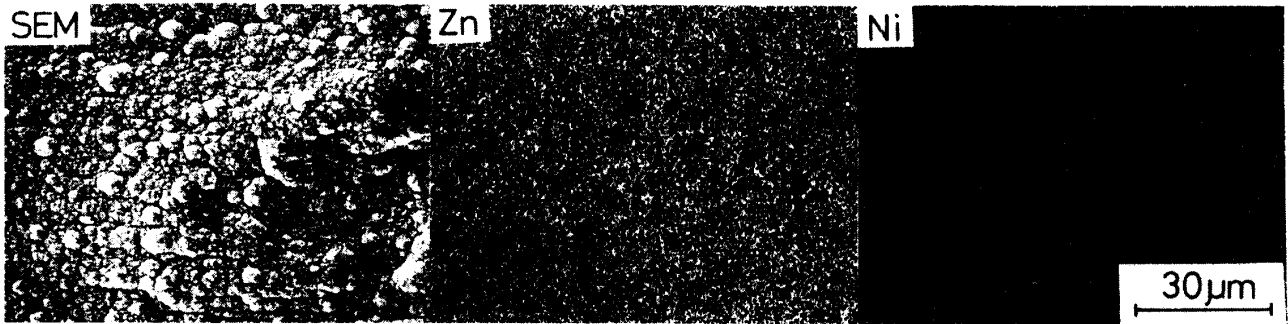


Fig.1 Distribution of Zn and Ni in the Zn-Ni alloy film electroplated at $1 \text{ kA}/\text{m}^2$ measured by EPMA.

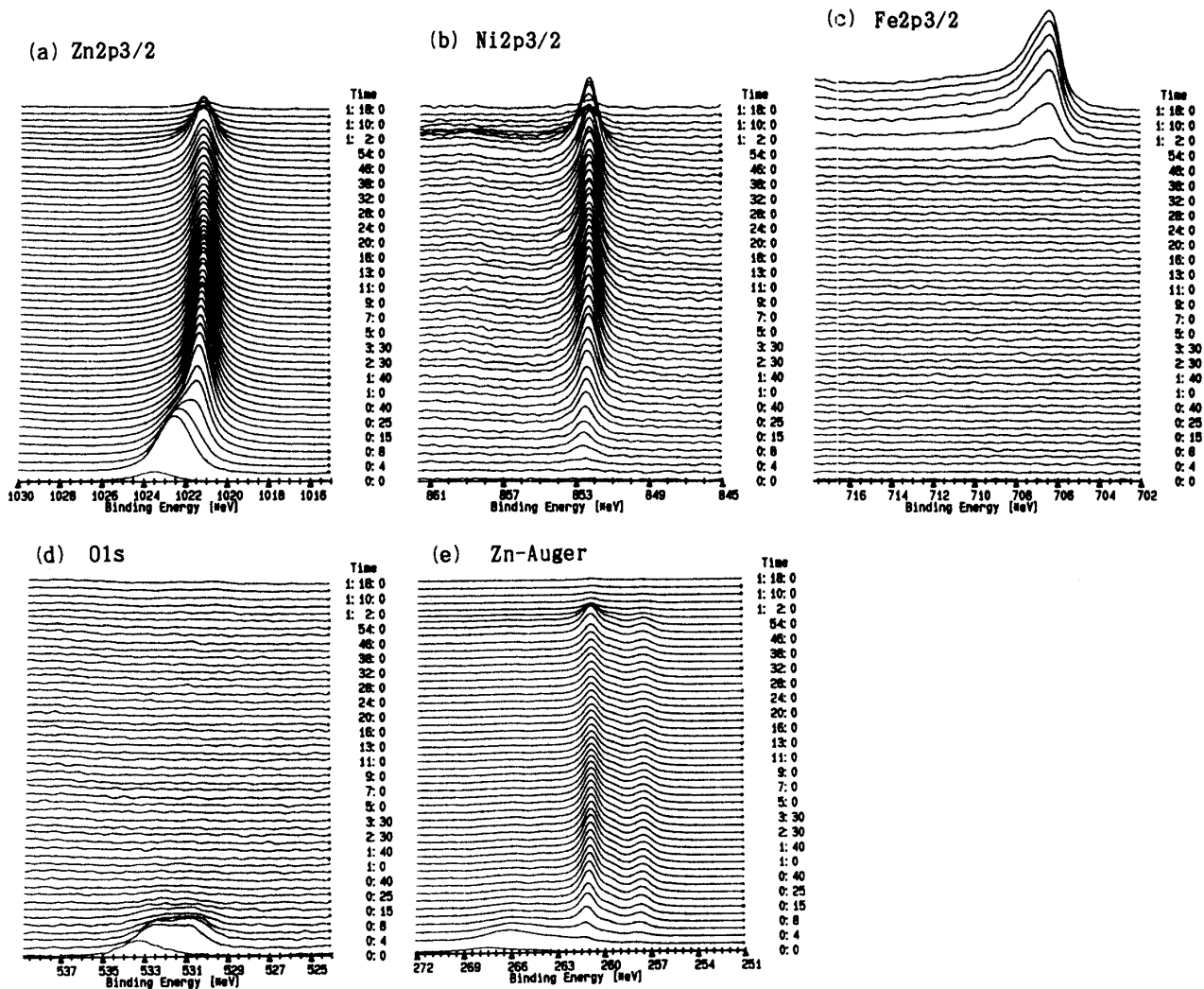


Fig.2 XPS profiles of Zn2p3/2 (a), Ni2p3/2 (b), Fe2p3/2 (c), O1s (d), and Zn-Auger (e) for the steel specimen electroplated with Zn-Ni alloy at $1 \text{ kA}/\text{m}^2$ for 300 s and surface-sputtered by Ar ions.

合エネルギー差とから、皮膜表面におけるZnは酸化物または水酸化物として存在することがわかる。また、短時間のエッチングを行うことによって、O1sのピークが消滅し、Zn2p3/2のピークは低エネルギー側にシフトして、Niの存在が認められるようになる。シフト後のZn2p3/2とNi2p3/2

のピーク位置は、それぞれ金属状態のZnとNiの結合エネルギー値に一致した。すなわち皮膜内部では、Znは金属状態で存在する。Niの状態分析の際にはエッチングの際の還元作用に注意しなければならないが、後述するX線回折結果、すなわちNiはZnと化合物を形成していることを考慮すると、Niも金属状態で存在すると推測される。

めっき皮膜の成分原子はZn, Ni, Fe, Oのみであると仮定して、Fig.2に示したXPSピークの面積から各元素の濃度を算出した。Fig.3(a)に示すように、皮膜内部では合金組成はほぼ一定である。

前述のように、エッチングによってNiのピーク強度が増加する。この原因として、皮膜内部に比べて皮膜表面でのNi濃度が小さいことと、エッチングの際のNiの選択スパッタリングによることが考えられる。そこで、めっき時間の異なる試料を作製して、XPS分析した。Fig.4に示すように、めっき時間にかかわらず短時間のエッチングではNi濃度が小さくなる。後述するように、電流効率は比較的大きく、めっき時間の増加とともにめっき膜厚は単調に増加すると考えられるので、その実験結果はエッチングの際の選択スパッタリングの存在を示唆する。しかし、エッチング前の表面ではNiが検出されないことからすれば、皮膜内部に比べて極表面のNi濃度が小さいことは確かである。

Fig.2, Fig.3(a)に示したように、長時間エッチングした場合には、めっき時間とエッチング時間すなわち表面からの深さにかかわらず、ZnとNiのXPSピークの強度比とNi濃度はほぼ一定となる。つまり、極表面層を除けば皮膜組成は深さに依存しないことになる。

これらのように、ZnとNiの皮膜表面での面分布と深さ方向分布はほぼ均一であるので、EPM Aによる微小領域の分析から皮膜の平均的な組成を求めることができる。そこで、従来のめっき皮膜の組成の分析には主に原子吸光分析が用いられている⁽⁵⁾が、本実験ではEPM Aによる組成

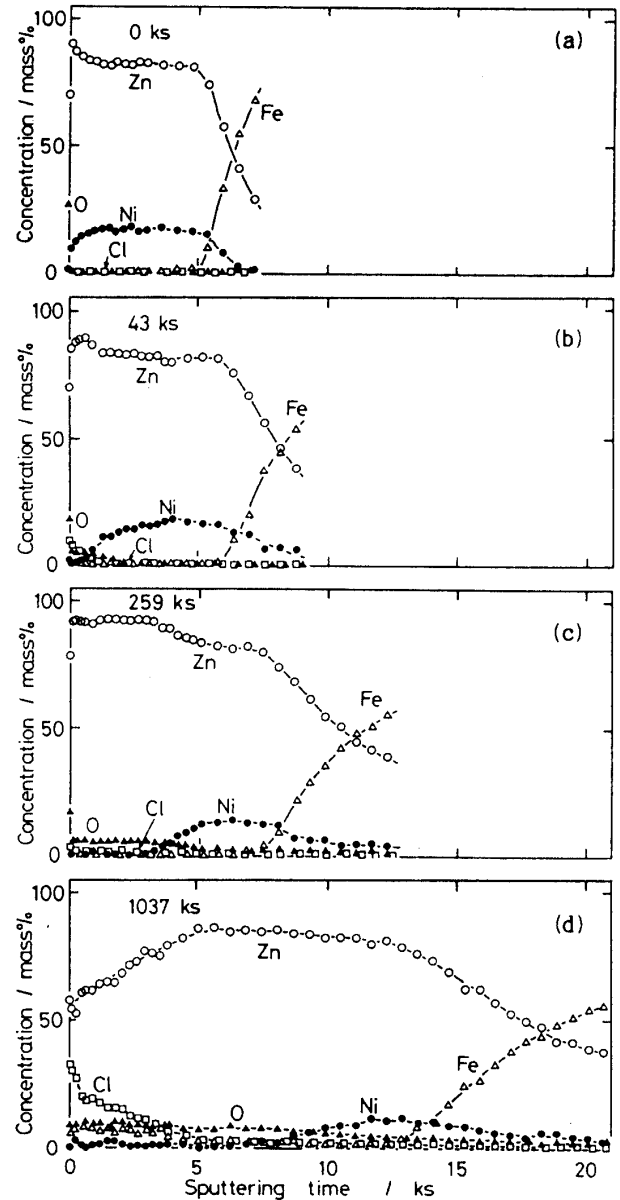


Fig.3 Sputtering time dependence (that is, depth profiles) of Zn, Ni, Fe, O, Cl concentrations obtained for the Zn-Ni alloy electroplated specimens immersed in NaCl aqueous solution for 0 ks (a), 43 ks (b), 259 ks (c), and 1037 ks (d).

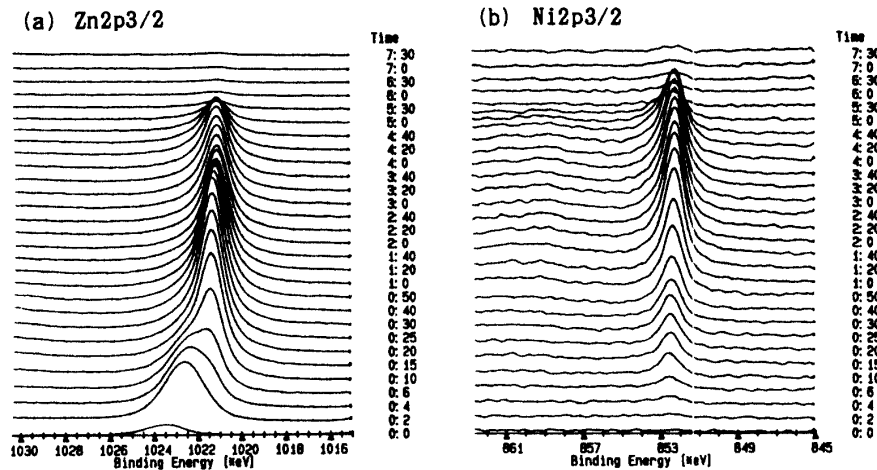


Fig.4 XPS profiles of Zn2p3/2 (a) and Ni2p3/2 (b) for the steel specimen electroplated with Zn-Ni alloy at 1 kA/m^2 for 30 s and surface-sputtered by Ar ions.

分析することにした。種々のめっき電流密度で作製しためっき皮膜中のNi濃度をFig.5(a)に示す。0.2～5 kA/m^2 のめっき電流密度では15～17 mass%Niであり、従来報告されている測定結果⁽⁵⁾とほぼ一致する。

めっき処理の際の電流効率を求めるために、めっき前後の試料重量変化を測定した。その試料重量の増加分とFig.5(a)に示したNi濃度とから電流効率を算出した。

Fig.5(b)に示すように、電流効率は60～100 %の比較的大きな値を示し、めっき電流密度の増大とともに減少する。

電析物の結晶構造を調べるために、XRDを行った。いくつかのめっき電流密度での試料で測定されたX線回折図形の一例を、Fig.6に示す。 γ 相すなわち $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ からの回折ピーク（約42 deg）の強度が極めて大きい。

また、 η 相すなわちZnの固溶体相（約36 degの回折ピーク）の存在も認められるが、 γ 相からの回折ピークに比べてそのピーク強度はかなり小さいので、めっき皮膜はほぼ γ 相単相に近い組成を持つことがわかる。さらに、酸化物、水酸化物、塩化物の存在は認められない。これらの結果は、定性的にはめっき電流密度に依存しない。

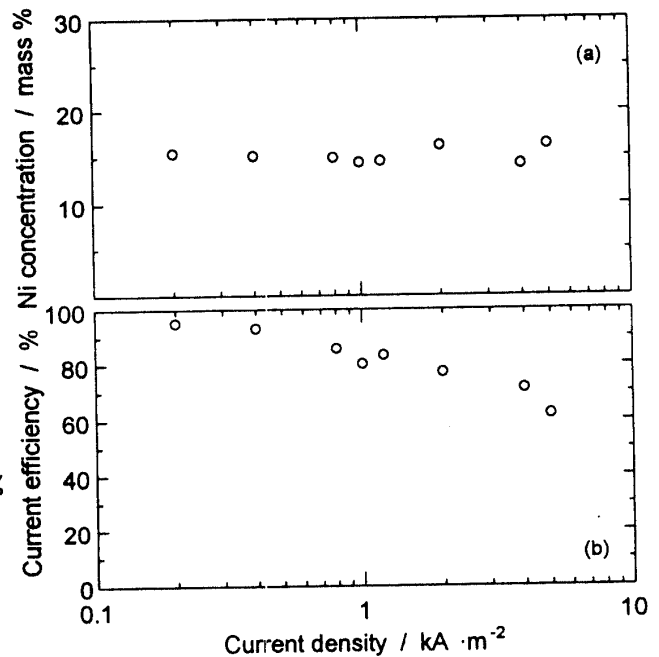


Fig.5 Effect of current density on the concentration of Ni in the Zn-Ni electroplated films (a), and the cathode current efficiency for Zn-Ni alloy deposition (b).

3. 2 めっき皮膜の構造

めっき電流密度の異なるめっき試料表面をSEMで観察した。Fig.7に示すように、めっき皮膜表面に垂直な方向からのSEM観察では、めっき電流密度によらず電析物の形状は粒状のように見える。また、めっき電流密度が小さな場合には、電析物の大きさが比較的均一であり、平滑な表面になっている。めっき電流密度が大きくなると、大きさの異なる電析物が混在する。極めて大きな電流密度になると、小さな電析物が密に集合しているように見え、めっき皮膜に溝の発生が認められる。

電析物の形状の詳細を調べるために、めっき試料を切断し、破断面を観察した。その観察結果の一

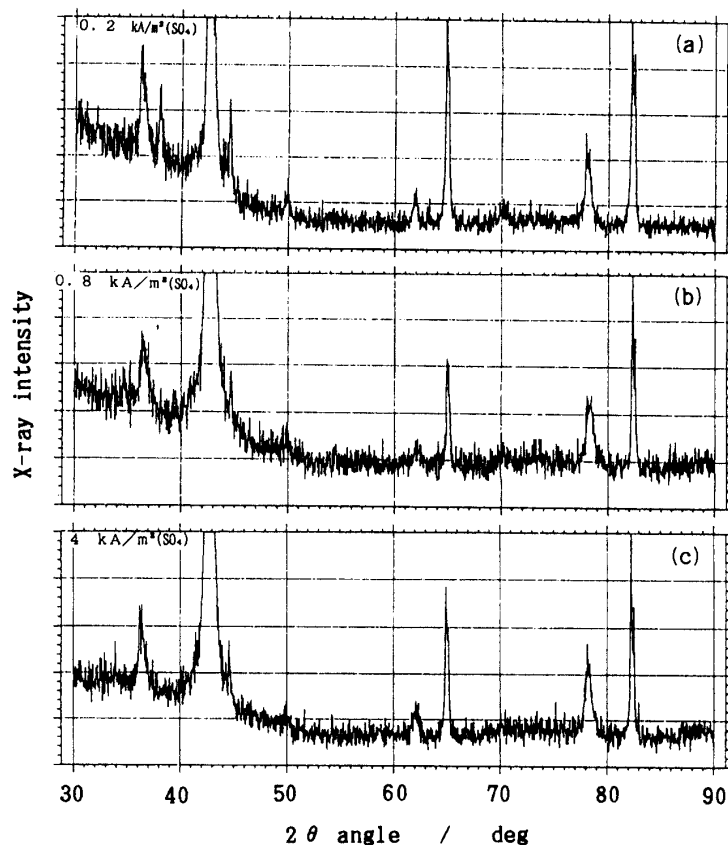


Fig.6 X-ray diffraction profiles of the specimens electroplated with Zn-Ni alloy at 0.2 kA/m^2 (a), 0.8 kA/m^2 (b), and 4 kA/m^2 (c).

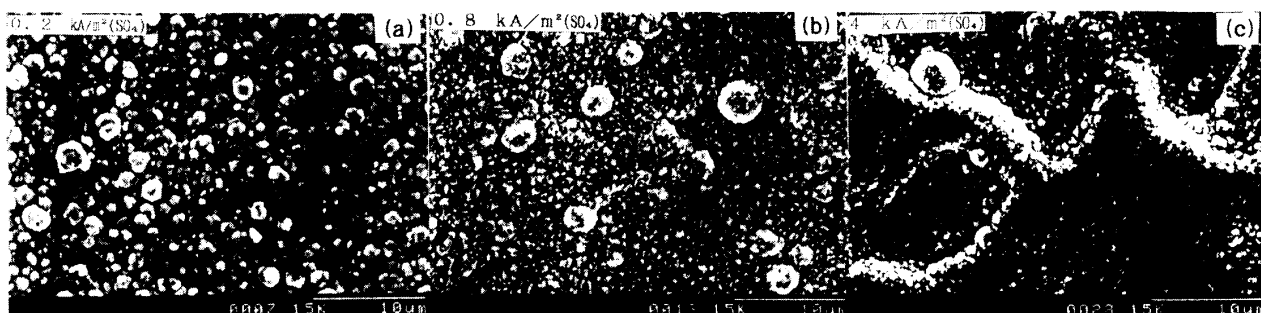


Fig.7 SEM photographs obtained for the specimens electroplated with Zn-Ni alloy at 0.2 kA/m^2 (a), 0.8 kA/m^2 (b), and 4 kA/m^2 (c).

例として、めっき電流密度 1 kA/m^2 の場合のSEM写真をFig.8に示す。めっき皮膜表面には丸みのある凹凸が認められる。また破面は粒界破壊を呈し、電析物は柱状晶の形態を有することがわかる。

3. 3 腐食電位の経時変化

3% NaCl水溶液中にめっき試料を浸漬して、腐食電位の経時変化を測定した。Fig.9に示すように、めっき電



Fig.8 SEM photograph of ruptured Zn-Ni alloy film showing columnar structure.

流密度にかかわらず、浸漬直後の腐食電位はほぼ $-1.0 \sim -0.9$ V (vs. Ag/AgCl) である。0.2 kA/m²のように小さなめっき電流密度の試料では、浸漬直後にわずかに腐食電位が貴に移行した後、ほぼ -0.95 Vの腐食電位でしばらく停滞し、その後急激に貴な電位に移行する。まためっき電流密度にかかわらず -0.7 V付近で曲線に折れ曲がりをして、 -0.5 V近くにまで達した後極大を示して、約 -0.6 Vで定常になる。めっき電流密度が大きくなるほど電位の貴へ移行するまでの浸漬時間は短くなるが、曲線の形はあまり変わらない。

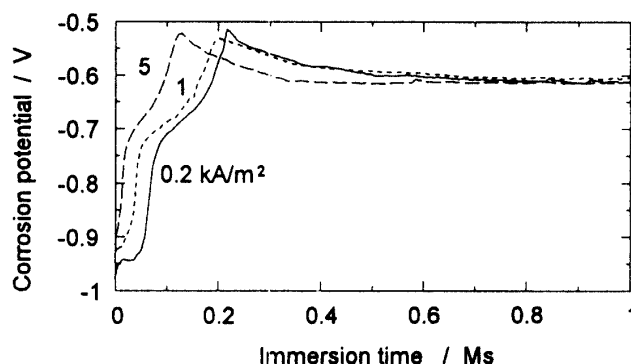


Fig.9 Immersion time dependence of corrosion potential of the specimens electroplated with Zn-Ni alloy at various current densities in 3% NaCl aqueous solution.

めっき電流密度によって、析出物の形態、皮膜の組成 (Ni濃度)、電析物の結晶構造は異なるが、腐食電位の経時変化の曲線の形があまり変わらないことから、NaCl水溶液中でのZn-Ni合金めっき試料の腐食過程は、定性的にはめっき電流密度によらないことが示唆される。

従来報告⁽³⁾によれば、NaCl水溶液に浸漬直後の単独Znめっき試料の腐食電位はZn-Ni合金めっき試料の場合とほぼ同じである。このことと、NiはFeよりも貴であることとを考慮すると、浸漬直後のZn-Ni合金めっき試料では、Znの溶解反応が主に起こっているものと思われる。また -0.6 Vの電位は、Fe下地の腐食電位にはほぼ一致するので、長時間浸漬しためっき試料の腐食電位は下地のFeの腐食反応に支配されているものと推測される。

一方、めっき試料表面の目視観察によれば、めっき電流密度によらず腐食電位が貴に移行し始めると白色の錆が発生し、腐食進行とともに試料表面全体が覆われた。また、腐食電位が -0.5 V付近の極大となった後に赤色の錆の発生が認められた。本実験では腐食生成物の同定を行っていないが、白色の錆は塩基性塩化亜鉛 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$) であり、赤色の錆は鉄の酸化物または水酸化物であろう⁽³⁾⁽⁴⁾。

NaCl水溶液中で腐食した試料のXPS分析を行い、腐食前のめっき試料の場合と同様にして、Zn, Ni, Fe, O, Cl濃度の深さ方向分布を調べた。Fig. 3(b), (c), (d)に示すように、浸漬時間が短い場合には、表面層にZnの酸化物または水酸化物が存在し、その内側に残存めっき層が存在する。浸漬時間が長くなるにつれて、下地のFeが認められなくなるまでのエッチング時間が長くなり、腐食生成物の形成によって見かけの皮膜厚さが増大していることがわかる。またNiは下地近傍に常に存在し、それが検出されるエッチング時間間隔は浸漬時間にあまり依存しない。長時間浸漬した試料表面には、多量のClの存在が認められるようになるが、その内側にはO濃度の大きな層が存在する。極めて長時間浸漬して試料表面に赤錆が認められると、極表面のFe濃度が大きくなるが、腐食生成物層内部でのFe濃度は小さい。

このようなXPS分析結果から、NaCl水溶液中でのZn-Ni合金めっき試料の腐食は次のような

過程を経て進行するものと推測される：(1)浸漬直後には、Znの選択溶解が起こり、腐食生成物としてZnの酸化物または水酸化物がめっき皮膜の外側に形成される。すなわちZnの酸化物または水酸化物／残存めっき層＋Ni濃化層／下地の構造となる。(2)腐食進行とともに、残存めっき層の厚さが減少するとともに、Znの腐食生成物層の厚さが増大して、やがて腐食生成物層が下地にまで達する。(3)合金元素のNiは、残存めっき皮膜の表面または腐食生成物の内部に金属状態で残り、下地表面を覆う。(4)さらに長時間浸漬すると、Znの腐食生成物層の外側にZnの塩化物層が形成され、Znの塩化物／Znの酸化物または水酸化物／残存めっき層＋Ni濃化層／下地の構造となる。(5)浸漬時間が極めて長時間になると、下地のFeの溶解が腐食生成物層を通して起こるようになり、Feの酸化物または水酸化物＋Znの塩化物／Znの酸化物または水酸化物／残存めっき層＋Ni濃化層／下地の構造となる。

前述のように、腐食電位の経時変化の曲線の形はめっき電流密度によらずほぼ同じであるので、本研究の実験条件で作製しためっき試料はすべてこのような過程を経て腐食するものと思われる。

4. 結 論

腐食溝の形成の抑制に基づく高耐食性亜鉛合金めっき鋼板の開発のための基礎的研究として、種々のめっき電流密度で作製したZn-Ni合金めっき皮膜の分析、構造解析、耐食性の評価を行い、次の結果を得た。

- (1) めっき皮膜の極表面層では、Znは酸化物または水酸化物として存在するとともに、皮膜内部に比べてNi濃度は小さい。
- (2) 0.2～5.0 kA/m²のめっき電流密度範囲では、E P M Aで測定されたZnとNiの面分布と、X P Sで測定された極表面層を除くZnとNiの深さ方向分布はほぼ均一と見なせた。
- (3) 0.2～5.0 kA/m²のめっき電流密度範囲でのめっき皮膜のNi濃度は15～17 mass%であり、ほぼγ相単相であった。
- (4) 電析物の形状は柱状晶であり、めっき電流密度の増大とともに結晶粒度が小さくなる。また、極めて大きなめっき電流密度の場合には、皮膜に溝の形成が認められた。
- (5) NaCl水溶液中での腐食電位の経時変化は複雑な曲線を示すが、曲線の形はめっき電流密度にかかわらずほぼ同じであった。
- (6) 腐食しためっき試料のX P S分析結果に基づいて、NaCl水溶液中での腐食過程を推測した。

参 考 文 献

- (1) 北山 實：鉄と鋼，72(1986)，1078。
- (2) 渋谷敦義，栗本樹夫，是川公毅，野路功二：鉄と鋼，66(1980)，771。
- (3) 羽木秀樹，井口孝介，林 安德，東 敬：鉄と鋼，73(1987)，1730。
- (4) 羽木秀樹，永田辰夫，林 安德：表面技術，40(1989)，1126。
- (5) 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)，574。

(平成6年12月17日受理)