研 究

電気亜鉛めっき鋼板の亜鉛拡散に及ぼす共析鉛の影響

渋谷 敦義*・中 森 俊 夫*

Effects of Co-deposited Lead on the Diffusion of Zinc in Electrogalvanized Steel Sheets

Atsuyoshi SHIBUYA* and Toshio NAKAMORI*

The effect of co-deposited lead on the property of electrogalvanized steel sheets after heat treatment was studied, especially from the viewpoint of adherence of the zinc layer. In the process of alloy formation between the deposited zinc and steel sheets by heat treatment, the co-deposited lead atoms concentrate at the interface between the ζ -phase layer and the zinc layer, and thus restrain the formation of the alloy layer. The peel-off phenomenon of the zinc layer were found when the quantity of the alloy layer exceeds a certain limit which is defined as ξ al. This value decreases with an increase in the lead concentration of the deposit. It is supposed that the lead atoms concentrated at the interface accelerate the formation of cavities as a result of the gathering of vacancies, and that, the peel-off of the zinc layer is due to the accelerated Kirkendall effect.

1. 緒 言

Fe-Zn の拡散対を 200°C 以上の温度で熱処理すると、Fe-Zn の相互拡散が進行し、その境界部に合金相が生成するが、その過程で η 相 (表 1 参照) 側に生成する ζ -FeZn₁₃ 相と η 相との界面ではく離が発生しやすいことが、従来より指摘されている¹⁾。

一般の亜鉛めっき鋼材も、Fe-Zn 拡散対の一種と見なすことができるが、この場合においても、めっき皮膜の熱履歴によるはく離がしばしば報告されている。溶融亜鉛めっき鋼に関して、かつて Hughes は、皮膜中の Pb 共存を原因として取り上げたが、Hershman 等²⁾による η - ζ 境界の空洞生成が示されてより後は、Kirkendall 効果によるところの空洞生成をはく離の原因とする考え方が定説となっている。

電気亜鉛めっき鋼板についても若干の報告例があるが³⁾、この場合共析鉛の影響が無視できないものとして取り上げられている。著者らは、電気亜鉛めっき鋼板の熱履歴下での Pb の影響を取り上げ熱処理後の皮膜のはく離との関連性と皮膜中の Pb の挙動を検討したのでそ

の結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 電気めっき

電気めっきを施す鋼板として通常の軟鋼冷延鋼板 (SP CC) 厚さ 0.4mm、幅 50mm を 50cm² の電解面積で裏面をシール (酢酸ビニル系ストリップペイント) して使用した。陽極は電気亜鉛 (純度 99.99% 以上) 厚さ 0.8mm の薄板を陰極と等形状で使用した。めっき液は 400g/l ZnSO₄・7H₂O-70g/l Na₂SO₄ の水溶液とし pH は H₂SO₄ により 3.0±0.2 に調整した。なお使用した薬剤はすべて特級試薬であるが微量の鉛 (溶液中で 0.2~0.4 mg/l) を含有するため、あらかじめ Ba²⁺ として 30~50 mg/l を BaCl₂ 溶液で添加して BaSO₄ に Pb²⁺ を共沈させ東洋汙紙 No. 5c によりろ過後標準液として使用した。この場合めっき液中の Pb²⁺ の濃度は 0.1mg/l 以下であ

Table 1 Alloy Phases of Fe-Zn System

Phase	Chemical formula	Fe Content wt%
η	Zn	0.003% max
ζ	FeZn ₁₃	6~6.2
δ	FeZn ₇	7~11.5
Γ	Fe ₂ Zn ₁₀	20.5~28

* 住友金属工業株式会社中央技術研究所 (〒660 尼崎市西長洲本通 1 丁目 3 番地)
Central Research Laboratories Sumitomo Metal Industries, LTD. (1-3, Nishinagasu-hondori, Amagasaki 660)

った。めっき液中への Pb^{2+} の添加は、 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 水溶液によった。めっき液 1 l を角型電解槽に入れ、マグネットスターラーによる攪拌下、 $50 \pm 2^\circ C$ の浴温にて $8A/dm^2$ の陰極電流密度でめっきを行った。皮膜重量は $20 \sim 160g/m^2$ とした。皮膜中の Pb の濃度は皮膜を塩酸で溶解した後、原子吸光法により分析を行った。なお Zn 極からの Pb^{2+} の溶出、電析によるめっき液中の Pb^{2+} の変動は 3 % 以内で無視しうるものであった。

上記のめっき条件でめっき液中の Pb^{2+} 濃度を变化させることにより 図 1 に示すように種々の Pb 濃度の亜鉛めっき皮膜を作成することができた。なお本文および図中では、めっき皮膜中の Pb 濃度の表示は、 $(Pb/Zn)_w$ 、Zn に対する Pb の重量比で示す。

2-2 熱処理と調査方法

めっき鋼板の加熱はマッフル炉による大気中の加熱とし、加熱後市販セロハンテープによるはく離試験を行った。加熱温度（炉温）は $250 \sim 380^\circ C$ とした。合金層生成の時間依存性の検討に関しては、塩浴（53% KNO_3 -7% $NaNO_3$ -40% $NaNO_2$ ）を用い温度は 250, 285, $320^\circ C$ の 3 水準とした。熱処理した試験片はすべて陽極定電流電解法（電解液；400g/l $ZnCl_2$ -100g/l $NaCl$ ，参照極；ルギン毛管付 S. C. E.）による電位-時間曲線から合金層量の測定を行った。また必要に応じて蛍光 X 線、ESCA, IMMA 等の物理分析を併用した。なお、はく離の発生に関しては H_2 気流中の加熱でも大気中の加熱でも同様に生じる現象であることを予備試験で確認している。

Fig. 1 Relationship between Pb^{2+} concentration of bath and Pb concentration of deposit.

3. 実験結果と考察

3-1 はく離発生の合金層量依存性

電気亜鉛めっき鋼板が Pb 共析が原因で熱履歴により皮膜はく離を生じるとすれば、はく離を生ずる皮膜中の Pb 濃度、これに関連するめっき液中の Pb^{2+} 濃度は興味ある問題である。図 2 は、比較的 Pb^{2+} 濃度の低いめっき液からの電析皮膜についてテーピング試験の結果を示すものである。めっき液中の Pb^{2+} 濃度が 0.1mg/l 未満では今回の実験範囲では全くはく離傾向はないが、0.2, 0.4mg/l では、はく離を生じる場合がありその発生の有無は熱処理によって生じた合金層量に依存する傾向が見られ、めっき液中の Pb^{2+} 濃度に応じたはく離発生に必要な合金層量の下限値の存在が推定される（例えば図 1 で $[Pb^{2+}] = 0.2mg/l$ の場合 $40 \sim 60g/m^2$ ， $[Pb^{2+}] = 0.4mg/l$ の場合 $25 \sim 27g/m^2$ ）。図 1 に示したように、めっき液中の Pb^{2+} 濃度と皮膜中の Pb 濃度は比例関係にあるから、上記の下限値の差異は皮膜中の Pb 濃度の差に基づくものと考えられ、皮膜のはく離の発生は熱処理で生じた合金層量がこの下限値を越えるか否かに依存し、かつこの下限値は皮膜中の Pb 濃度と相関性を有するものと推定される。そこでこの下限値を ξ_{al} と定義し、皮膜中の Pb 濃度との関連性を調べたものが図 3 であり、明ら

Fig. 2 Dependence of peeling-off phenomenon on Pb^{2+} concentration of the bath and the quantity of alloy layer in the η -phase appearing after heating.

deposited weight $20 \sim 144g/m^2$
heating condition $320 \sim 380^\circ C$
 $4.5 \sim 17min$

Fig. 3 Relationship between ξ_{al} and Pb concentration of deposit.

かに皮膜中Pb濃度との関連性が見られる。皮膜中のPb濃度の高い場合は、非常に小さな合金層の生成ではなく離を発生する。 ξ_{al} は今回の実験の範囲では熱処理の温度には依存しない。即ち、皮膜がはく離するか否かは、 $\xi_{al}=f([Pb/Zn]_w)$ を越える合金層が熱処理中に生じた

か否かによるものであり、たとえPb濃度が無視しえない濃度であったとしても、 ξ_{al} 以上の合金層が生成しない限りテーピング試験ではなく離は生じない。図3における直線の上部ははく離域であり、下部は安全域であり、皮膜重量が安全域以下（厳密には合金化によるFeの付加を考慮した修正が必要）であれば、加熱によるはく離は発生しないと考えられる。

3-2 Pbの挙動

図4は $(Pb/Zn)_w = 1.0 \times 10^{-4}$ のめっき鋼板を320°C 15min. 熱処理した後、はく離前後での定電流電解での電位-時間曲線を示したものである。テーピング

試験前においては-920mV vs.S.C.E. 近傍の η 相が存在するが、はく離後は、-770mV vs.S.C.E. の ζ 相領域から電解が開始され、試験前に存在した η 量に相応する皮膜量の減少が見られることから、はく離は η 相- ζ 相界面での現象であり、一般のFe-Zn拡散対のはく離と同様である。

図5は、皮膜中Pb濃度の高いめっき試験片について、熱処理後の元素分布をIMMAにより深さ方向に表面から分析した結果であり、Pbは η 相- ζ 相界面に濃化している。図6は $(Pb/Zn)_w = 2.2 \times 10^{-4}$ のめっき試験片を320°C 15min.の加熱の後テーピング試験ではく離させ、その合金相側をESCAで分析した結果であり、その表面はZnに対するPbの重量比が1.2%にも及び明らかなPbの濃化を示している。図7は、蛍光X線分析による熱処理後テープはく離前のPbL α 強度の増加を示すものであり、特に図7(b)においては、合金層の成長に伴うFeK α の強度の増加に応じてPbL α の強度の増加が認められる。この事実は合金層の生成に伴う η 相- ζ 相の境界移動に伴ってPbがめっき皮膜の表層側に移動していることを示すものと考えられる。

以上のことから、加熱過程での合金層の成長に応じて共析Pbは合金相中にほとんど固溶することなくZnのみが合金相中を拡散する形となり、Pbは η 相- ζ 相界面で過飽和状態での界面に濃化すると推定される。こうした場合、Pb-Zn二元系の固相はほとんど相互溶解度を有しないため、Pb濃化層はFe-Znの相互拡散を妨害することが予想される。

3-3 Pb共析による拡散の停滞

図8は、合金層生成量の時間依存性に関して皮膜中のPb濃度の影響を250, 285, 320°Cの熱処理温度につい

Fig. 4 Anodic polarization under constant current.

Fig. 5 In-depth distribution of elements after heating: IMMA.

Fig. 7 Fluorescence X-ray Analysis of heated samples (30g/m²)

Fig. 6 Analysis of surface of stripped sample.

て調べた結果である。合金層量が小さい場合は、Pb 共析の影響はほとんど見られず初期の合金層の成長に対しては、Pb 共析量への依存性が無視できるのに対して合金層の成長が進展するに従って Pb 共析濃度の高い場合、急激に合金層の成長速度が鈍り、その成長が停滞する傾向が見られる。

一般に拡散層の成長の時間依存性については、拡散層量に反比例した成長速度を示す下記(1)式が簡単なモデルとして採用される⁴⁾。

$$d\xi/dt = a/\xi \dots\dots\dots(1)$$

(ξ : 合金層の厚み, t : 時間, a : 定数)

(1)式の成立については種々の制限があるが、大西らの報告¹⁾において、初期に析出する η 相はほぼ放物線側をみたすことが知られている。図8においても Pb 濃度の低い場合には、(1)式がほぼ満たされる。これに対して皮膜中の Pb 濃度の高い場合は(1)式で示される曲線よりも低速側にあずれ、(1)式を満たしていない。この傾向は拡散層の生成による Zn 拡散の抑制以外に更に拡散を抑制する機構が存在しその抑制効果が拡散層(合金層)の成長に伴って増加するためと考えられる。

ところで3-2で述べたように物理分析の結果は、 η 相- ξ 相界面での Pb の濃化現象とその合金層量への依存性を示すものであり、 η 相- ξ 相界面に濃化した Pb が Fe-Zn の拡散を妨害するものと考えられる。Zn の合金相中への拡散により η 相- ξ 相界面で Pb がろ過されることが考えられ、ここに濃化する Pb 量は生成した合金層

量に依存し、かつ濃化集積した Pb 量に依存した η 相- ξ 相間の有効な拡散界面の隠蔽率が考えられるが、これらの関係が比例関係にあると仮定すれば、(1)式を変形した(2)式が成立する。

$$d\xi/dt = a(1 - K\xi)/\xi \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで $(1 - K\xi)$ は、合金層の成長に伴う有効拡散界面の減少を示し、 K は皮膜中の Pb 濃度に応じた定数である。(2)式は $\xi \rightarrow 1/K$ に

おいて $d\xi/dt \rightarrow 0$ となり、Pb 濃度が高い場合の合金層生成速度の急激な低下をよく説明できる。 K はその逆数が合金層成長停止時の合金層量に対応する。(2)式の解(3)式

$$t = - \frac{\ln(1 - K\xi) + K\xi}{aK^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

を回帰式として図 8 の結果から $1/K$ の概数を最小自乗法で求めた結果を表 2 に示す。注) $1/K$ は皮膜中の Pb 濃度への依存性が強いと見られる。 $1/K$ と前述した ξ_{al} の対応を見ると、 $1/K$ は ξ_{al} の数倍大きい値であり、合金層の成長が停滞するかなり以前にはく離発生域に到達すると思われる。なお合金層の成長が停止するというのは ξ 相内への Zn の補給が停止するという意味であって、 ξ - η 相界面の移動は停止するが、 ξ 相-Fe 相間の拡散が生じるため、図 9 に見られるように ξ -Fe 界面に中間相を生成する。大西らの報告¹⁾に見られる Γ 相の発達の遅れから見て δ_1 相が生じたものと推定される。

3-4 はく離機構の考察

以上のことから、Pb 共析のあるめっき皮膜の熱処理過程での Pb の挙動とそれによって生じる現象のいくつかが明らかとなった。しかしながら Pb の η 相- ξ 相界面濃化がはく離即ちメカニカルな現象を生じさせることには疑問が残る。図 9 は、Pb 共析皮膜の熱処理後の断面組織を示すものであり、合金相- η 相界面にポイドと見られる箇所が多く存在する。

一般に、Fe-Zn 系のごとく Kirkendall 効果の生じる場合に拡散界面にポイドが生じる例がいくつか知られているが³⁾、この現象は優先的に拡散する元素側の相に生

注) ただし a は Fig. 8 で $(Pb/Zn)_w < 0.2 \times 10^{-5}$ の場合の合金層の成長を $\xi = at^{1/2}$ を回帰式として算定した。

Fig. 8 Effects of Pb concentration of deposit on the growth of alloy layer.

Table 2 Estimation of $1/K$ (g/m^2)

$(Pb/Zn)_w$ in Deposit	320°C	285°C
1.3×10^{-4}	83	29
2.0×10^{-4}	36	30
2.8×10^{-4}	22	19
3.2×10^{-4}	13	17

$1/K$ is estimated according to the equation (3) by the least squares method.

a is estimated according to the equation

$\xi = a\sqrt{t}$ by the same method in the case $(Pb/Zn)_w < 0.2 \times 10^{-5}$ a ; 2.00(320°C), 0.83(285°C), ($g/m^2 \cdot sec^{1/2}$)

成する過剰な空孔がシンクに吸収消滅しきれないために生じる。Balluffi ら⁶⁾によると不純物がこの空孔集積の核として作用し、空孔の集積を安定化しポイド化するものとされており、このことから比較的純粋な Fe-Zn 系に比して Zn 中に Pb が混在する場合、比較的早い時期に空孔集積による η 相- ξ 相界面のはく離を生じることが考えられる。

なお図 6 の結果で、合金層側表面に存在する Pb は酸化物の形態で認められるが、これは大気中の加熱であるためにポイド空隙を空気が通過したために酸化されたものと考えられ、図 5 の IMMA の結果で見られるように、 η 相内には O の分布はなく (η 相- ξ 相界面に O が存在する) η 相内を O が拡散して酸化物を生じ金属結合が消失してはく離に至ったとは考えられない。また電析時の Pb の存在状態に関しては、電析時のめっき皮膜中 Pb 濃度と電析条件の関係が、一般の不純物易還元性金属イオンの共電析式⁷⁾をみたすものであることから、その状

Fig. 9 Micrograph of cross-section.

態は金属状態であると考えられる。

4. 結 論

電気亜鉛めっき鋼板を η 相が析出する条件で熱処理する場合、皮膜中に共析した Pb は、 ζ 相の成長に伴って η 相- ζ 相の界面で濃化し、Fe-Zn の拡散を妨害する。皮膜中の Pb 濃度が高い場合、熱処理後 η 相- ζ 相界面ではく離が発生しやすいが、はく離の発生には皮膜中の Pb 濃度に依存した ξ_{al} なる下限値以上の合金層の生成が必要条件となる。はく離の原因は本質的には、一般の Fe-Zn の拡散対のはく離で見られる Kirkendall 効果による空孔の集積によるものと考えられ、 η 相- ζ 相界面に濃化した Pb が空孔の集積化を著しく助長するためと推定される。

(1979年5月, 金属表面技術第59回学術講演大会にて発表)

(1979—9—5 受理)

本論文中の非 S I 単位の S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
質 量	mg	1mg=10 ⁻⁶ kg
	g	1g=10 ⁻³ kg
	sec.	1sec.=1s
時 間		

文 献

- 1) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲; Fe-Zn 拡散対における金属間化合物相の形成について, 日本金属学会誌, **37**, 724 (1973)
- 2) A.A. Hershman, N.D. Neemuchwala; A Note on the Peeling of the Zinc Layer in Galvanized Coatings, Brit. Corrosion J., **1**, 51 (1965/1966)
- 3) たとえば, 特開昭52—30728
- 4) 平野賢一; 合金中の拡散(I), 日本金属学会報, **6**, 856 (1967)
- 5) たとえば, A. Fritz; Controlled Porosity by an Extreme Kirkendall Effect, Acta Met., **22**, 923 (1974)
- 6) R.W. Balluffi, L.L. Seigle; Conditions for Porosity Formation during Diffusion. J.Appl. Phys., **25**, 1380 (1954)
- 7) 金属表面技術協会編, 金属表面技術講座 6, 電気メッキ技術, p.190 (1969, 朝倉書店)