Zn-Ni 合金めっき組成の傾斜化

日野 実*, 西田典秀*, 平松 実*, 川崎仁士*

Gradient Composite of Zn-Ni Alloy Plating

Makoto HINO*, Norihide NISHIDA*, Minoru HIRAMATSU* and Hitoshi KAWASAKI*

Key Words : Zn-Ni Electrodeposition, Gradient Composite, Corrosion

1. 緒 言

亜鉛系合金めっきは、安価で優れた耐食性を有することから、自動車用鋼板などの表面処理法として多くの研究が行われている¹⁾。これら亜鉛系合金めっきの中でZn-Ni 合金めっきは、Zn 単一めっきと比較し、5～10倍の耐食性を示すと言われている²⁾。このZn-Ni 合金めっきの優れた耐食性は、Ni 含有量10～20wt%の広い組成範囲で形成される γ 相³⁾に基づくものと考えられている。

一方、最近、新しい概念の材料として注目を集めている傾斜機能材料は、機能の異なった材料間の組成を連続的に傾斜させ複合化させたものであり、従来単一材料では得られなかった複数の機能をあわせもつことが可能となり、現在、広く検討されているものに超耐熱性を目的とした金属/セラミックス間の傾斜組成材料がある⁴⁾。

本報告では、Zn-Ni 合金めっきの広い組成範囲を有する γ 相と傾斜組成という概念に着目し、Zn-Ni 合金めっきの合金組成が γ 相の範囲で鉄基材側より表層方向に向かい段階的にNi リッチからZn リッチへと変化する傾斜組成Zn-Ni 合金めっき皮膜の作製を試みた。

2. 実験方法

めっき浴は、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および Na_2SO_4 を用い、 $\text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+} = 1.0\text{mol/L}$ 一定とし、浴中の Ni^{2+} のモル濃度比 $([\text{Ni}^{2+}]/([\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}]) \times 100)$ (mol%)を60, 70, 80, 85, 90%と変化させた5種類の硫酸浴を用いた。なお、各めっき浴には Na_2SO_4 を1.0mol/L添加した。めっきは、浴温を $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 、浴のpHを 2.1 ± 0.1 とし、循環ポンプでかく拌の下、電流密度 5 A/dm^2 にて行った。対極には白金板を用い、めっき基材は冷間圧延鋼板($30 \times 50 \times 0.6\text{ mm}$)を使用した。めっきの前処理はアルカリ脱脂、10%塩酸による酸洗および水洗を行った。

得られた皮膜についてEPMAによる組成分析及びX

線回折法(Cu-K α 、管電圧40kV、管電流40mA)により析出相の同定を行った。更に、空気開放条件下で 25°C の5%NaCl水溶液中(pH=5.6)での腐食電位をポテンシオスタットを用い自然電位(飽和甘コウ電極基準)から求めた。

次に、めっき皮膜の合金組成を傾斜化させるため、高 Ni^{2+} 濃度めっき浴(Ni^{2+} 濃度比=90%)から低 Ni^{2+} 濃度めっき浴(Ni^{2+} 濃度比=60%)へと順次めっきを行い、皮膜を作製した。その際、各めっき浴においてめっき終了後、水洗を行わず、すばやく次の浴に移りめっきを行った。組成の傾斜状態についてEPMAによる皮膜断面のZn, Ni, Feのライン分析を行った。更に、JIS Z 2371に準ずる塩水噴霧試験を行い、赤さび発生時間により耐食性の評価を行った。なお、その際、試料の平均めっき厚さは $9\text{ }\mu\text{m}$ とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 めっき浴組成と合金組成との関係

図1は、合金皮膜中のNi 含有量(wt%)とめっき浴中の Ni^{2+} の濃度の関係を示す。 Ni^{2+} の濃度比が60%から90%へと増加するにしたがい、合金皮膜中のNi 含有

Fig. 1 Relation between the Ni^{2+} concentration in the bath and the Ni content in the electrodeposited Zn-Ni alloy film.

* 岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保661-2) Ind. Tech. Center of Okayama Pref. (661-2, Imabo, Okayama-shi, Okayama 701-01)

Fig. 2 Corrosion potential of the electrodeposited Zn-Ni alloy film in 5% NaCl solution.

量が10.5%から18.5%へと増加した。また、これらの皮膜をX線回折法により析出相の同定を行った結果、すべて γ 相単相の回折ピークが認められた。これらの結果は鷺山らの報告³⁾とよく一致している。

図2は、合金皮膜中のNi含有量と腐食電位との関係を示す。 γ 相の組成領域内では、皮膜中のNi含有量が増加するにしたがい、腐食電位は卑から貴へと移行していることがわかる。

3. 2 Zn-Ni 合金組成の傾斜化

γ 相の範囲でNiリッチからZnリッチへと段階的に変化する傾斜組成皮膜を作製するため、図1で求めためっき浴組成と合金組成の関係に基づき、高 Ni^{2+} 濃度めっき浴から低 Ni^{2+} 濃度めっき浴へと順次変化させ、めっきを行った。

図3は、得られた皮膜断面のEPMAによるライン分析結果の一例を示す。高 Ni^{2+} 濃度から低 Ni^{2+} 濃度へと変化させためっき皮膜(a)は、鉄基材側より表層方向に向かいNiリッチからZnリッチへと組成の傾斜が認められる。また、 Ni^{2+} の濃度比が60%（皮膜中のNi含有量10.5%）の際のZn-Ni合金めっき皮膜(b)は、ZnおよびNiの組成が基材側より表層方向に向かいほぼ均一に分布している。なお、図には示していないが Ni^{2+} の濃度比が異なる他の浴から得られた合金めっき皮膜も同様な結果であった。これらより、皮膜(a)について γ 相の範囲で段階的に組成がNiリッチからZnリッチへと傾斜した傾斜組成皮膜が形成されたものと思われる。

3. 3 傾斜組成皮膜の耐食性

基材側よりNiリッチからZnリッチへと組成を傾斜させた傾斜組成皮膜および Ni^{2+} の濃度比を変化させた5種類のめっき浴からの単一組成合金めっき皮膜について、塩水噴霧試験を行った結果、いずれの単一組成合金め

Fig. 3 Cross section of the electrodeposited Zn-Ni gradient composite alloy film and the results of line analysis by using EPMA.

(a) gradient composite alloy film
(b) Zn-Ni alloy film

き皮膜も2800時間以内に赤さびが発生したのに対し、傾斜組成皮膜は、4200時間を超えても赤さびの発生が認められなかった。これは図2に示したように合金皮膜中のNi含有量が増加するにしたがい、腐食電位が卑から貴へと移行することから、傾斜組成皮膜は鉄基材側から表層方向に向かい、腐食電位が貴から卑へと変化しているものと思われる。したがって、皮膜表層側は、鉄基材に対し腐食電位差が大きく、鉄基材を保護する犠牲防食効果は良好と思われる。また、単一組成合金めっき皮膜と比較した場合、腐食電位差が緩和され、皮膜の溶出が抑制されることにより耐食性が向上したものと考えられる。

4. 結 論

めっき浴中の Ni^{2+} 濃度比を変化させることにより、Zn-Ni合金組成が γ 相の範囲で鉄基材側より表層方向に向かい段階的にNiリッチからZnリッチへと変化する傾斜組成Zn-Ni合金めっき皮膜が得られた。

また、得られた皮膜について塩水噴霧試験を行った結果、良好な耐食性が得られた。これは、皮膜の組成を傾斜させることにより、単一組成合金めっき皮膜と比較し、鉄基材との腐食電位差が緩和され、皮膜自身の溶出が抑制されることにより耐食性が向上したものと考えられる。

(1991年3月、表面技術協会第83回講演大会にて一部発表)

(1991-10-24 受理)

文 献

- 1) 原 富啓, 鷺山 勝, 安谷屋武志; 日本金属学会会報, 27, 258 (1988)
- 2) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二; 鉄と鋼, 66, 771 (1980)
- 3) M. Sagiyama, T. Adaniya and T. Hara; *Nippon Kokan Tech. Bull.*, No242-055 (1985)
- 4) 小泉光恵, 浦部和順; 鉄と鋼, 75, 887 (1989)