パルス電着した亜鉛－鉄合金の耐食性

近 藤 和 夫*

Corrosion Property of Pulsed Electrodeposited Zinc-iron Binary Alloys

Kazuo KONDO*

Key Words : Zinc-iron Alloys, Pulse Electrodeposition, Morphology, Corrosion, Galvanizing

1. 緒 言

亜鉛－鉄合金めっき鋼板は、自動車車体の外板など耐食性ととも塗装下地処理の性能が要求される部材に広く用いられている。これらの性能は電着物の結晶構造、結晶形態や微細構造などに支配されると考えられる。

合金めっき鋼板の自動車車体外板としての実用諸特性に関する報告は多い。亜鉛－鉄合金めっきにおいては、安谷屋¹⁾が η -単相材と比べ η/δ , Γ -共存材では裸材の腐食深さを低下させるが浸せき電位を増大させるとした。亜鉛－ニッケル合金めっきにおいては、渋谷²⁾が γ -相が高耐食性を示すとした。

電流休止時間を含むパルス電着した亜鉛－鉄合金電着物は、 η/Γ -2相からなり三角錐状晶と粒状晶とからなる結晶形態である。この三角錐状晶を形成する板状 η -相の粒内に微細な粒状の Γ -相を分散して析出することを前報^{3)~5)}で示した。またこれらの亜鉛含有量の低い粒状の Γ -相が、電流休止時間中にZn含有量の高い板状の η -相と局部電池を形成し、板状の η -相が溶解することにより三角錐状晶の周りに Γ -相にもとづく粒状晶を形成する結晶形態をとることを前報^{6), 7)}で示した。本報告では、電流休止時間の変化により三角錐状晶の周りに粒状晶を形成する結晶形態にともなう電着物の耐食性能について報告する。

2. 実験方法

パルス電流の印加時間を1.0msとし電流休止時間を0, 3.0, 10.0msと変化させ電着物を得た。電流密度は $8000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ とした。浴組成は硫酸第一鉄、硫酸ナトリウム、硫酸亜鉛を各々 0.90×10^3 , 1.06×10^3 , $0.71\times 10^3\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ とし、 $\text{pH}=1.5$ 、浴温は 323°K とした。電着物の結晶形態は、走査電子顕微鏡により観察した。結晶構造はX線回折($\text{Co-K}\alpha$ 、管電圧30kV、管電流100mA)により解析した。耐食性能試験は、JIS Z 2371

Fig. 1 Typical morphologies of zinc-iron alloy deposits with pulsed current.

a ; pulse off time is 0.0ms, b ; pulse off time is 3.0 ms, c ; pulse off time is 10.0ms

に準じた塩水噴霧試験とし、試験時間ごとに赤錆発生面積率を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 走査電子顕微鏡観察

電流休止時間を0, 3.0, 10.0msとし、生成した電着物の結晶形態を図1に示す。休止時間が0msの場合、電着物は三角錐状晶のみから成る(図1-a)。3.0msの場合、三角錐状晶と粒状晶とが共存する(図1-b)。10.0msの場合も三角錐状晶と粒状晶とが共存するが、粒状晶はbと比べて多く生成する(図1-c)。図1のa, b, cと対応させ、各々A型、B型、C型の電着物と呼ぶことにする。

3. 2 X線回折と組成分析

電流休止時間を0, 3.0, 10.0msとし、生成した電着物のX線回折結果を図2に示す。休止時間の増大にともない η 相にもとづく回折線強度が減少し、 Γ -相にもとづく回折線強度が増大する。A型の電着物の場合、 $(10\cdot0)_\eta$, $(10\cdot1)_\eta$, $(10\cdot2)_\eta$, $(11\cdot0)_\eta$ の回折線が存在する。 $(10\cdot2)_\eta$ はB型で、 $(11\cdot0)_\eta$ はC型で消滅す

*住友金属工業(株) (〒660 兵庫県尼崎市扶桑町1-8)
Sumitomo Metals Ind. Ltd. (1-8, Fuso-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 660)

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of zinc-iron alloy deposits with pulsed current.

るが, $(10\cdot0)_\eta$ と $(10\cdot1)_\eta$ とはC型においても存在する。またA型の電着物では, $(330) (411)_\Gamma$ の回折線のみが存在するが, $(600) (442)_\Gamma$ はB型で, $(422)_\Gamma$ はC型で出現する。A型の電着物では, Zn 組成が83at% Zn となるが, B, C型では92at% Zn となる。電着した Zn と Fe との付着量は, A, B型では $3.3\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ であるがC型では $3.0\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ と減少する。

3. 3 耐食性試験

電流休止時間を 0, 3.0, 10.0ms とし, 生成した電着物の塩水噴霧試験の試験時間と赤錆発生面積率との関係を図3に示す。休止時間の増大にともない10%の赤錆発生面積率に達する時間が増大する。A型の電着物の場合, 試験時間が10時間まで発生せず, 20時間で10%となる。B型では25時間まで発生せず, 35時間で10%となる。C型では29時間まで発生せず, 42時間で10%となる。

以上の結果から, 休止時間の増大にともなう三角錐状晶の周りに形成する粒状晶の増大と Γ -相の X 線回折強度の増大が電着物の赤錆発生時間を増大させる。パルス電流の休止時間の増大にともない Zn 組成が変化するが, B, C型では一定の Zn 組成となるため赤錆発生時間の増大とは対応がないと考えられる。また Zn と Fe との付着量は電流休止時間の増大にともない減少し, 赤錆発生時間の増大と対応しない。

4. 結 論

本研究では亜鉛-鉄合金電着物の結晶構造と結晶形態とを電流休止時間を印加することにより制御し, 電着物の耐食性能について測定した。電流休止時間の増大にともなう一定の赤錆発生面積率に達する時間の増大は, 三角錐状晶の周りに形成する Γ -相にもとづく粒状晶の増大としての結晶形態の変化および Γ -相の X 線回折強

Fig. 3 Results of salt spray test.

度と回折線の数の増大としての結晶構造の変化と対応した。

(1991-11-28 受理)

文 献

- 1) 安谷屋武志, 鷺山 勝, 本間俊之; 日本鋼管技報, 105, 82 (1984)
- 2) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二; 鉄と鋼, 66, 771 (1980)
- 3) K. Kondo, S. Hinotani and Y. Ohmori; *J. Appl. Electrochem.*, 18, 154 (1988)
- 4) 近藤和夫; 鉄と鋼, 74, 2300 (1988)
- 5) K. Kondo; *ISIJ Int.*, 29, 517 (1989)
- 6) 近藤和夫; 鉄と鋼, 76, 529 (1990)
- 7) K. Kondo; *ISIJ Int.*, 30, 464 (1990)