

研究論文

めっき腐食生成物のシンクロトン光による評価

杉山信之*1、吉田陽子*1、杉本貴紀*1、中尾俊章*1、
小林弘明*2、村井崇章*3、加藤淳二*4

Evaluation of the Plating Corrosion Product by Synchrotron Radiation

Nobuyuki SUGIYAMA*1, Yoko YOSHIDA*1, Takanori SUGIMOTO*1, Toshiaki
NAKAO*1, Hiroaki KOBAYASHI*2, Takaaki MURAI*3 and Junji KATO*4

Research Support Department*1*4 Industrial Research Center*2*3

複合サイクル試験した溶融亜鉛めっき表面の腐食生成物等を XAFS 解析し、その耐食性を評価した。組成の異なる 2 種類のめっき材質について、異なる条件で熱処理したところ、合金亜鉛めっきで高い耐食性が得られた。XAFS や表面分析の結果から、塩基性塩化亜鉛を経て炭酸亜鉛となりめっきの腐食が起きていることが示唆された。

1. はじめに

大型の建築部材は安価な材料の中でもっとも強度が高い鉄が主原料である。しかしながら、水分や塩分の付着等により容易に腐食が起こり、強度が低下する。それを防ぐため、通常の鉄鋼材料では、合金化、塗膜処理、めっき処理などが行われている¹⁾。そのうち、溶融亜鉛めっきは、溶けた亜鉛の中に部材を投入、引き上げることによって部材の表面を亜鉛でコーティングする技術である²⁾。この技術は大型の部材にも適応可能で処理が容易であること、厚い膜を作れるために耐久性も高いことなどから、一般に用いられている。溶融亜鉛めっきにさらに高い耐久性を持たせるため、亜鉛の合金化や溶融亜鉛めっき後の熱処理が行われているが、これらの処理により明らかに耐食性は向上するものの、その防食機構はわかっていない³⁾。そこで、溶融亜鉛めっきの腐食防食機構解明の一助とするため、XAFS 測定を行うこととした。

2. 実験方法

鋼材表面へのめっきは溶融亜鉛めっき(材質 1)、溶融亜鉛合金めっき(Zn-5%Al-1%Mg、材質 2)の 2 種類を行い、これらに異なる 2 種類の条件で熱処理(熱処理 A: 550°C 処理、熱処理 B: 750°C 処理)を行った。これらの試料について、複合サイクル試験⁴⁾の試験前(0cy)、試験途中(8cy)、腐食後(48cy)の各段階において以下の各種分析を行った。

2.1 シンクロトン光を用いた XAFS 解析

XAFS 測定は、透過法、蛍光法及び転換電子収量法を用い、あいちシンクロトン光センター BL5S1 及び

BL5S2 で行った。また、XAFS スペクトルは、Zn の K 吸収端(9.7 keV)を挟んで 9.3 keV から 10.8 keV のエネルギー領域をステップスキャン法で測定した。光源からの連続 X 線は Si(111)二結晶分光器を用いて分光した。

2.2 XPS による表面分析

めっき表面の元素の確認のため、XPS による表面分析を行った。アルバック・ファイ(株)製 XPS PHI-5000 VersaProbe を用いた。測定はモノクロ化 Al-K α を用いて行った。

2.3 X 線回折

膜全体の結晶構造を解析するため、X 線回折測定を行った。(株)リガク製 X 線回折装置 SmartLab を用いた。X 線管球(Cu)を使い、平行ビーム光学系を用いた。また、検出器は二次元検出器 Pilatus を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食試験の結果

用意した 6 種類の試料の、8cy における表面の状態を表 1 に示す。材質 2 熱処理 A のみ大幅に腐食が抑えられていることが判明した。

3.2 XAFS 測定法の検討

めっき試料に最適な測定法を検討するため、溶融亜鉛めっき熱処理品から剥離した粉を透過法で、溶融亜鉛めっき熱処理品を蛍光法及び転換電子収量法で、それぞれ測定を行った。それらの結果から動径分布関数を求めた例を図 1 に示す。1.5 Å 付近のピークは酸素由来、2.7 Å 付近のピークは亜鉛由来と思われ、透過法及び転換電子

*1 共同研究支援部 計測分析室 *2 産業技術センター 金属材料室 *3 産業技術センター 環境材料室(現あいちシンクロトン光センター) *4 共同研究支援部 計測分析室(現共同研究支援部)

収量法ではともに酸化亜鉛を示している。一方、蛍光法では 2.2\AA 付近にもピークが見られ、めっき内部に存在する金属亜鉛由来の信号が混入していると考えられる。また、透過法と転換電子収量法で 1.5\AA 付近のピーク位置がわずかに異なっている。透過法及び蛍光法で測定した試料では内部の情報も含んでいる一方、転換電子収量法では表面に敏感な測定データが得られることが知られており⁵⁾、この違いが得られたデータの違いに反映されていると思われる。この場合、表面の酸化物が一部水酸化物として存在しているために、転換電子収量法ではやや遠距離にピークがシフトしていると考えられる。今回の実験の目的は表面の耐食性皮膜、腐食生成物の分析になるため、転換電子収量法を利用することとした。

表 1 画像

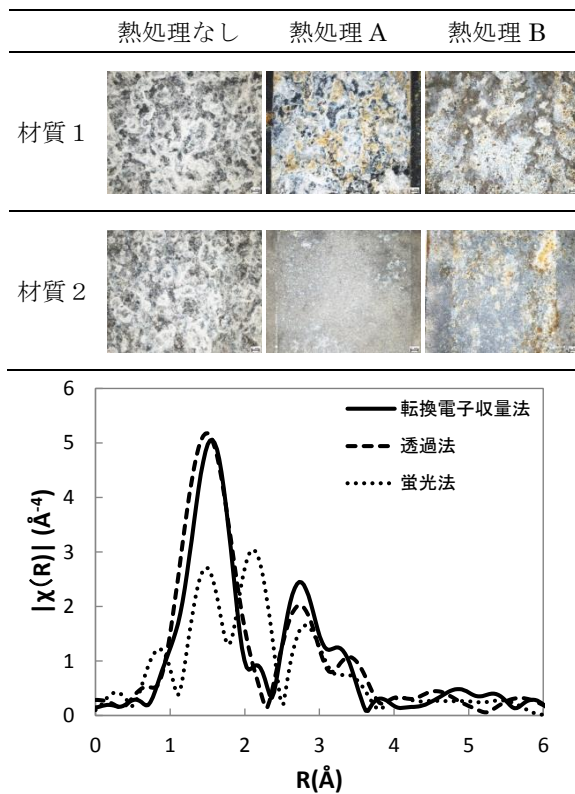


図 1 XAFS 測定法検討結果

3.3 めっき試料の XAFS 分析

6 種類の材料のサイクル試験前後 (0cy、8cy、48cy) の XAFS スペクトルを転換電子収量法にて測定した。得られたスペクトルから動径分布関数を求めた結果を図 2 に示す。ただし、材質 2 熱処理 B の 0cy のみ転換電子収量法での測定ができなかったため、透過法によるデータである。また、標準として金属亜鉛 Zn、酸化亜鉛 ZnO、炭酸亜鉛 ZnCO_3 、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ のデータを図 3 に示す。熱処理なし 0cy の試料ではピーク位置が

1.5\AA と 2.2\AA で、表面の一部に酸化亜鉛があるものの、主として金属亜鉛の状態にあることがわかる。一方、熱処理 A 及び熱処理 B の 0cy 試料ではピーク位置が 1.5\AA 及び 2.9\AA であり、転換電子収量法で観察できる表面はほぼ酸化亜鉛となっていることを示している。さらに、材質 2 熱処理 A の 0cy では第 2 配位の位置がやや遠い位置にあり、塩基性塩化亜鉛 ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$) に最も近い形状となった。また、材質 2 熱処理 B は透過法のデータであるため、内部に存在する金属亜鉛が検出された。これが 8cy になるとすべての材料について塩基性塩化亜鉛と同じ形になり、48cy では炭酸亜鉛 (ZnCO_3) と同じ形になった。

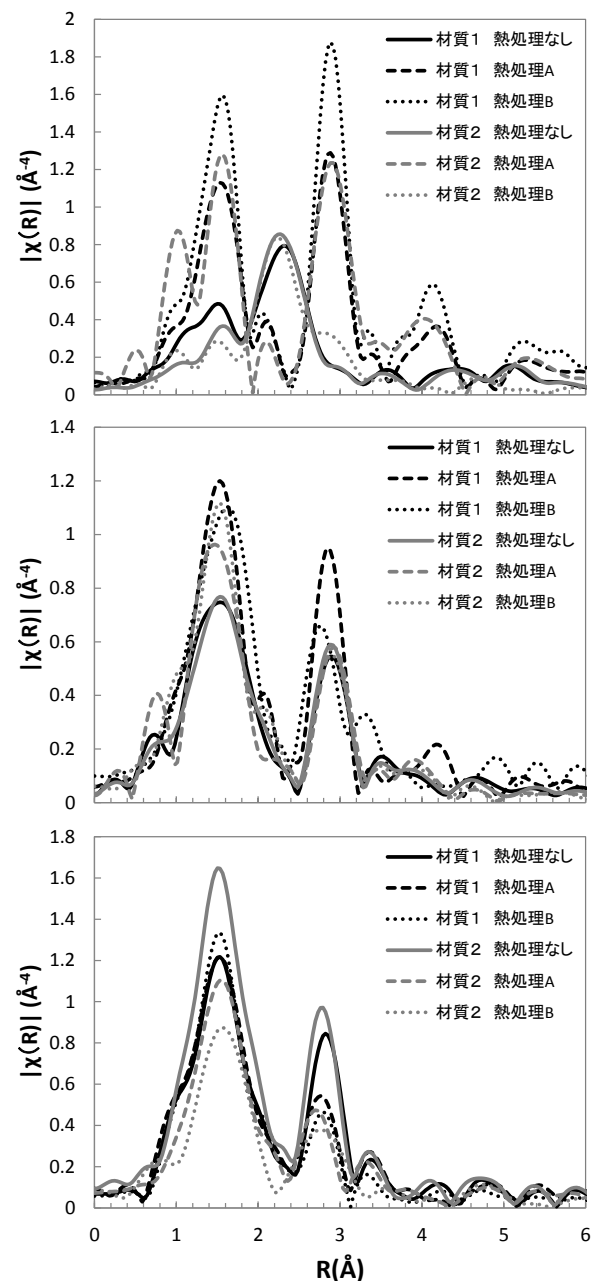


図 2 XAFS の測定結果 (上から 0cy、8cy、48cy)

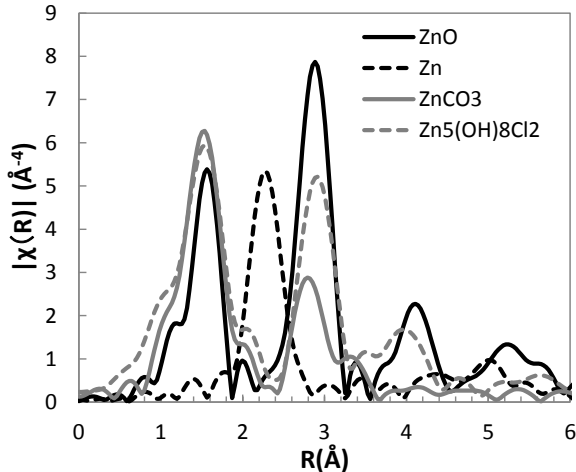


図3 標準物質のXAFS測定結果

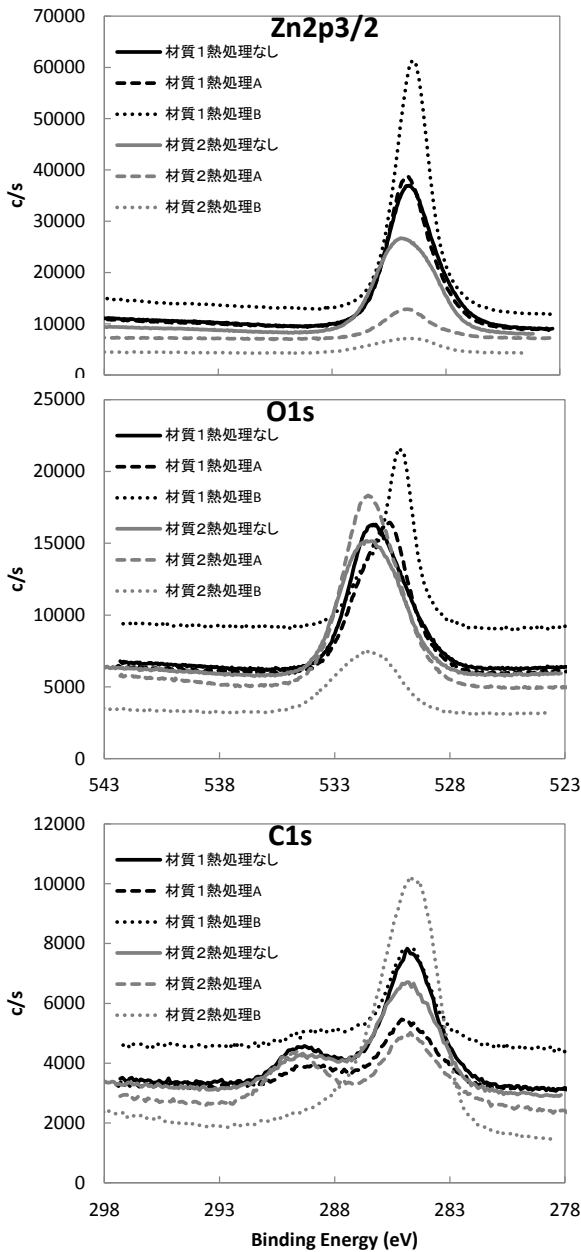


図4 XPSによる測定結果

3.4 XPSによる測定

複合サイクル試験前の試料6種類について、XPSによる表面分析を行った。結果を図4に示す。Zn2p_{3/2}は状態変化でほとんどピークシフトを起こさないため、詳細な状態の検討は行わなかった。耐食性の高い材質2熱処理Aにおいては、Znの量が少なく、Carbonateの形態を取る構造が多いことが判明した。

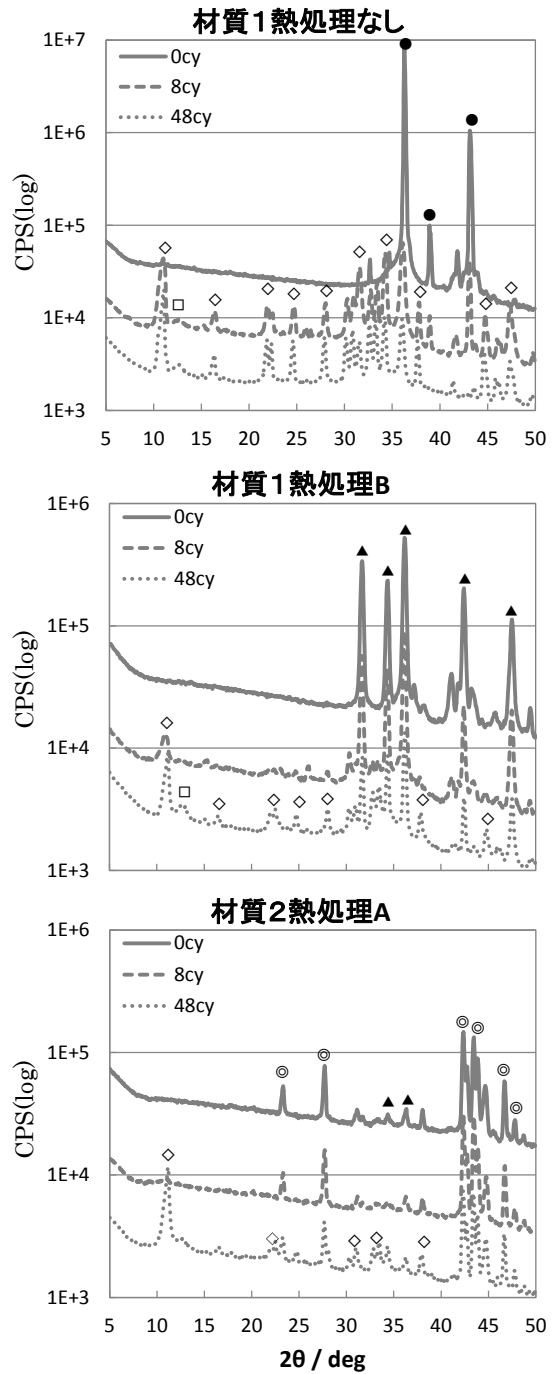


図5 X線回折の測定結果 (●: Zn ◇: Zn₅(OH)₈Cl₂ ▲: ZnO □: ZnCO₃ ◎: Fe₂Al₅)

3.5 X線回折による測定

回折で得られたスペクトルのうち、典型的な材料3種類について結果を図5に示す。

熱処理を行っていない材料ではZnが表面に存在する状態から $Zn_5(OH)_8Cl_2$ を通過し、最終的には $ZnCO_3$ が現れているが、熱処理を行った試料では出発物質がZnOであった。これに対し、腐食試験の結果が良好だった材質2熱処理Aのみ、FeとAlの合金相が出現しており、表面にあると思われるZn主体の層は観察されなかった。

これらの結果から腐食の過程は図6のように考えられる。8cy程度で表面付近に塩基性塩化亜鉛が生成し、それが48cyには炭酸亜鉛となることで進行することが推察された。分析結果とは別に、腐食末期には茶色の腐食生成物が発生しており、Feの酸化物も共存していると思われる。

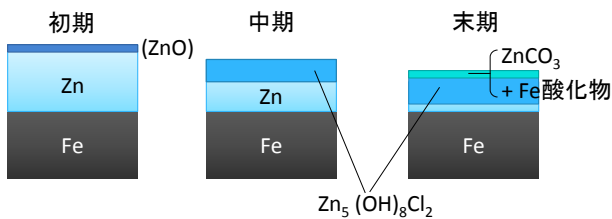


図6 予想される腐食過程

4. 結び

溶融亜鉛めっきの腐食過程を、シンクロトロン光を用いたXAFS測定、XPS測定、XRD測定により明らかにすることができた。溶融亜鉛合金めっきを選択し、最適な熱処理を施すことにより、それらの耐食性を大幅に向上することができた。

文献

- 1) 佐久間健人, 相澤龍彦, 北田正弘 編: マテリアルの事典, P63(2001), 朝倉書店
- 2) 橋梁工学ハンドブック編集委員会 編: 橋梁工学ハンドブック, P132(2004), 技報堂出版
- 3) 鷺山勝, 平谷晃: 材料と環境, 42, 721(1993)
- 4) 日本工業規格 JIS H8502
- 5) 太田俊明 編: X線吸収分光法—XAFSとその応用—, P111(2002), アイピーシー