

シンクロトロン光による亜鉛めっき層の解析

——平成 27 年度 産技連研究連携支援事業——

庄山昌志*, 村上和美*, 柴田育記**, 田中敏行**

Fine Structure Analysis of Zn Plating Phase by Synchrotron Radiation

Masashi SHOYAMA, Kazumi MURAKAMI, Yasunori SHIBATA
and Toshiyuki TANAKA

X-ray absorption fine structure (XAFS) and X-ray diffraction (XRD) patterns for Zn-based plating materials were investigated by synchrotron radiation. As a result, existence of Zn-Fe alloy phase was successfully identified in intermediate layer between Zn plating layer and Fe base metal by using XAFS and XRD measurement.

Key words: Zn Plating, Synchrotron Radiation, XAFS, XRD

1. はじめに

熔融亜鉛めっきは高温で溶かした亜鉛に鋼材を浸し、表面に亜鉛皮膜を形成する技術であり、保護皮膜として亜鉛めっき表面に空気や水を通しにくくさせる酸化皮膜が形成される。この酸化被膜は、錆の発生を抑制することに加えて、犠牲防食作用として亜鉛めっきに欠損が発生し素地が露出しても、電気化学的に周囲の亜鉛が溶出し素地を保護することが報告されている^{1,2)}。

鋼材の表面に防錆の目的として亜鉛めっきを施したものが亜鉛めっき鋼材と呼ばれている。この鋼材は単なる被覆効果のみならず犠牲防食作用も期待できることから、従来から防食効果が高い材料とされている。亜鉛めっき鋼材の中でも熔融亜鉛めっき鋼材は耐候性材料として多くの分野で使用されてきた。この熔融亜鉛めっき鋼材は、鋼材を酸洗・フラックス処理をした後に 450 °C 程度で熔融させた亜鉛に浸漬させたものであり、鉄素地と亜鉛皮膜とは鉄 - 亜鉛の合金層を形成し強固に付着してい

る。

熔融亜鉛めっき皮膜の組織は、鉄素地に近い方から γ (ガンマ) 層, $\delta 1$ (デルタ・ワン) 合金層, ζ (ゼータ) 合金層および熔融亜鉛浴と同じ組成の η (イータ) 層で構成されている (図 1)^{1,2)}。これらの合金層は熔融亜鉛めっき皮膜の膜厚を大きくして耐食性を向上させることに役立っているが、通常以上に成長することがあり、鋼材との密着が悪くなり剥離が発生する場合や、めっき皮膜表面の光沢がなくなる、いわゆる“やけ”の現象を引き起こすことがある。しかしながら、合金層の形成は鋼材の化学組成やめっき作業条件によって左右されるため、合金層の形成を抑制する有効な手法が見いだせていない³⁻⁵⁾。また、鋼材に含まれるけい素 (Si)、マンガン (Mn)、りん (P) などは合金層の発生に大きな影響を及ぼすことが報告されており、特に、けい素 (Si) の影響は大きいことが確認されている⁶⁾。

本研究では、熔融亜鉛めっきにおける合金層について、シンクロトロン光を用いて詳細な構造解析を行い、合金層の評価技術としての有効性について検討を行った。

* 窯業研究室

** 内田鍛工株式会社

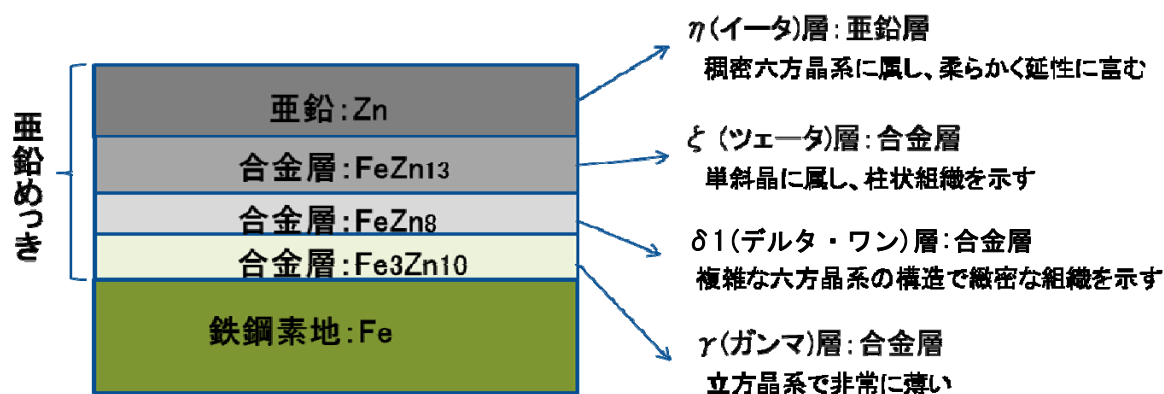


図1 熔融亜鉛めっきの層構造

2. 実験方法

2. 1 試料作製

熔融亜鉛めっき用のベース鋼材として、自動車構造用熱間圧延鋼板 (JIS G3113) を用い、試料サイズは 10.0 mm × 10.0 mm × 1.6 mm (t) とした。また、熔融亜鉛めっきの条件としては、めっき浴温度 478 °C、浸漬時間は 180 sec とした。

得られた熔融亜鉛めっき試料に対し、0.1 M 塩酸により、段階的にエッチング処理を行い、亜鉛めっき表面 (エッチングなし)、10 μm エッチング、60 μm エッチングの3段階でめっき層を析出させることでシンクロトロン光解析用試料とした。

2. 2 SEM/EDX 解析

上記により得られた亜鉛めっき試料について、SEM/EDX (日立ハイテクノロジーズ社製 Miniscope-TM3000) によりその断面像観察及び組成分析を行った。組成分析は FP (Fundamental Parameter) 法とし、分析元素は Zn および Fe とした。また、分析は鉄素地から亜鉛めっき方向へ約 10 μm ごとに解析し、断面の組成プロファイルを取得した。

2. 3 シンクロトロン光解析

(公財) 科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターのシンクロトロン光施設において、上記亜鉛めっき試料について X 線吸収微細構造解析 (X-ray absorption fine structure, XAFS) および X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) 解析を行った。XAFS 測定には BL5S1, XRD 測定には BL8S1 (X 線エネルギー: 9.16 keV) のそれぞれのビームラインを用いた。XAFS の解析によって特定原子の電

子状態やその周辺構造 (隣接原子までの距離等) などの情報を得ることが可能となる。また、シンクロトロン光を用いた XRD 解析においては、通常の XRD 装置と同様の結晶構造解析が可能であるが X 線の入射角を低角に固定することができるため、試料表面からの X 線侵入深さを制御することが特徴となる。今回の XRD 測定では入射角を 5.0 ° とし、侵入深さを約 3.0 μm と設定した。

3. 結果と考察

図2に熔融亜鉛めっきの断面イメージ及び Zn および Fe の組成プロファイルを示す。図中、左側が鉄素地であり右側が亜鉛めっき表面となる。鉄素地から、約 50 μm までは Zn および Fe が混合しており、合金層の存在が示唆されている (その組成はおおよそ Zn80 %, Fe20 % である)。

一方、めっき表面から 40 μm までは、ほぼ Zn 成分のみであり、Fe 成分は観察されなかった。このことから、本試料においては表面から 40 μm の間は Zn めっき層が形成されており、その下部から鉄素地の間で Zn/Fe 合金層が形成されていることが示唆される結果となった。

図3に亜鉛めっき試料の Zn 原子の動径分布関数を示す。測定試料は、亜鉛めっき表面 (エッチングなし)、10 μm エッチング表面、60 μm エッチング表面の3種類とした。図3の横軸は Zn 元素に結合を有する元素の種類と距離を示しており、Zn 元素に結合する元素のイオン半径によりそのピーク位置がシフトする (イオン半径が大きい元素は結合距離が遠くなる)。今回の亜鉛めっき表面において

は、Zn 原子から約 2.3 Å の位置に大きなピークが観察された。このピーク位置は、Zn 標準物質である Zn ホイルによる Zn-Zn 結合の位置と一致しており、亜鉛めっき表面においても、Zn-Zn 結合が支配的であることを示された。また、10 μm エッチング表面においてもこの傾向は同様であり、そのピーク位置からめっき表面同様、Zn-Zn 結合が支配的であることが示されている。

一方、60 μm エッチング表面においては、ピーク位置が Zn-Zn 結合の 2.3 Å 位置から明らかにシフトし、約 2.1 Å の位置にあることが確認された。これは、Zn 元素が Zn よりもイオン半径が小さい元素と結合していることを示唆している。このことについて、図 2 の EDX の結果と合わせると、2.1 Å の位置のピークは Zn-Zn ではなく、よりイオン半径の小さい Zn-Fe 結合が支配的であることが推察される。

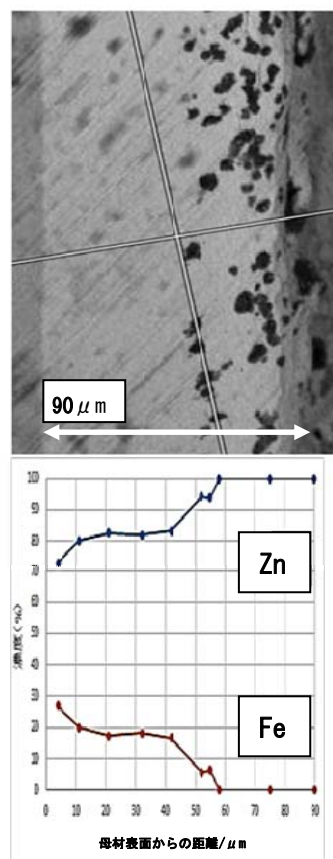


図 2 溶融亜鉛めっきの断面イメージ及び組成プロファイル

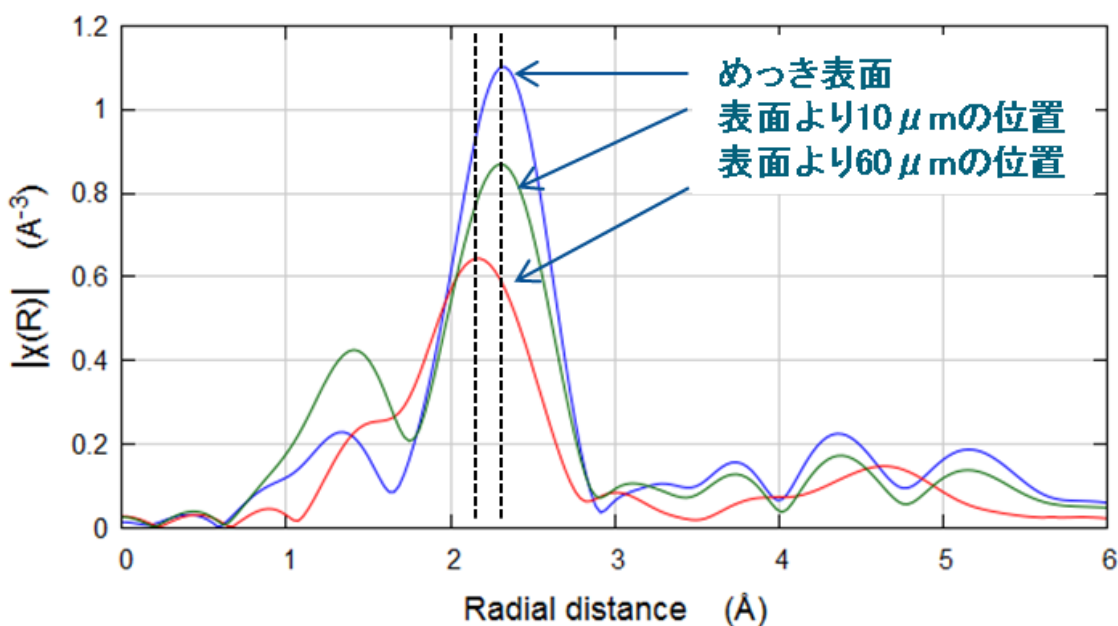


図 3 溶融亜鉛めっき表面の Zn 原子の動径分布関数

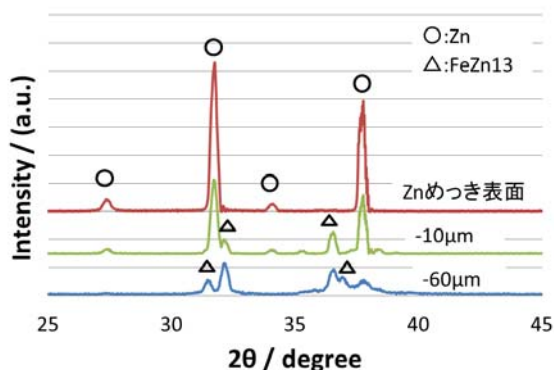


図 4 溶融亜鉛めっきの各エッチング面の XRD 結果

図 4 に亜鉛めっきの各エッチング面の XRD 測定結果を示す。前述のとおり、今回の XRD 測定では入射角を 5.0° と浅く設定しているため、試料への侵入深さは約 $3.0\ \mu\text{m}$ 程度であり、エッチング幅を超えた層の回折情報は得られておらず、ほぼ作製した試料表面に関する回折情報だけが得られている。

亜鉛めっき表面においては、ほぼ Zn 相のみからなることがわかる。また、 $10\ \mu\text{m}$ エッチング表面では、Zn 相が主相ではあるもののそのピークが低くなるとともに、Zn めっきにおける合金層として知られる FeZn₁₃ 相の析出が認められている。さらには、 $60\ \mu\text{m}$ エッチング表面においては、Zn 相のピークはほぼ消失し、FeZn₁₃ 相が主相として存在していることが明らかとなった。

これらの合金層のピークは、微小なため相同定を行うことが困難であった。しかしながら、本研究では図 3 の XAFS 結果において $60\ \mu\text{m}$ エッチング表面では Fe-Zn 結合が存在していることが示唆されている。このことから、亜鉛めっき内部においては、合金層として FeZn₁₃ 相が存在することが裏付けられたと考えている。

以上の結果より、亜鉛めっき表面から $10\ \mu\text{m}$ 深さ程度までは、Zn 相が主相であり、合金層は存在していないことが明らかとなった。一方、めっき表

面から $60\ \mu\text{m}$ まで掘り進むと、Zn 相ではなく合金層としての FeZn₁₃ 相が主相として形成されていることが明らかとなった。

4. 結論

シンクロトロン光を用いて溶融亜鉛めっきの合金層の解析を行った結果、合金層の存在が明らかになり、より正確な亜鉛めっきの構造を把握することが可能となった。これより、めっきの構造解析にもシンクロトロン光解析の有効性を示すことができた。

謝辞

本研究の遂行に当たり、産業技術総合研究所の多井豊様、あいち産業科学技術総合センターの皆様にご多大のお世話になりました。ここに感謝の意を記します。

参考文献

- 1) “建築用溶融亜鉛めっき構造物の手引き”. 日本鉄鋼協会編, p20-25 (1998)
- 2) 一般社団法人日本溶融亜鉛鍍金協会
ホームページ : <http://www.aen-mekki.or.jp/faq/tabid/62/Default.aspx>
- 3) 橋本哲ほか：“溶融亜鉛めっき鋼板の合金化に及ぼす鋼中の P の影響”. 鉄と鋼, 日本鉄鋼協会, 84, 727 (1998)
- 4) 村上和美他：“カルシウム粉末を被覆した溶融亜鉛めっきのコンクリート中における腐食挙動”. 鉛と亜鉛, 228, p6-p11 (2002)
- 5) 村上和美他：“コンクリート溶液中における溶融亜鉛めっきの腐食挙動”. 表面技術, 57, p277-p282 (2006)
- 6) 三吉康彦：“亜鉛系めっき鋼板”. 実務表面技術, 35, p22 (1988)