

シンクロトロン光による亜鉛めっき層の解析 (Ⅱ)

—— 溶融亜鉛めっきの“やけ”の解析 ——

庄山昌志*, 村上和美**

Fine Structure Analysis of Zn Plating Phase by Synchrotron Radiation (Ⅱ) - Burnt deposit on galvanized steel -

Masashi SHOYAMA and Kazumi MURAKAMI

Fine structures for burnt deposit on Zn galvanized steels were analyzed by synchrotron radiation (XAFS and XRD). As a result, Zn-Fe chemical bonding and Zn/Fe compounds were not identified on the surface of Zn-galvanized steels by using XAFS and XRD measurement, respectively.

Key words: Zn Galvanizing, Burnt Deposit, Synchrotron Radiation, XAFS, XRD

1. はじめに

溶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)}。

鋼材の表面に亜鉛めっきを施したものを亜鉛めっき鋼材と呼ぶが、この鋼材は単なる被覆効果のみならず、上記のような犠牲防食作用も期待できる。

このような亜鉛めっき鋼材の中でも、溶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。この溶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℃程度で溶融させた亜鉛に浸漬させたものであり、鉄素地と亜鉛皮膜は、その中間層としての鉄-亜鉛の合金層により強固に付着している。

我々は、昨年度の報告において、溶融亜鉛めっきの合金層について、シンクロトロン光を用いた 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) による構造解析を報告してきた³⁾。その結果、溶融亜鉛めっき表面から 10 μm 深さ程度までは、Zn 相が主相であり、Zn-Fe から構成される合金層は存在していないことが明らかとなった。その一方、めっき表面から 60 μm 程度まで掘り進むと、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。

これらの合金層は溶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ものの、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、これ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のが現状である^{4,7)}。

* 窯業研究室

** エネルギー技術研究課

そこで、本研究では、溶融亜鉛めっきにおける“やけ”現象について、シンクロトロン光を用いた XAFS および XRD による微細構造解析を行ったので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料作製

溶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、溶融亜鉛めっきの条件としては、めっき浴温度 478℃、浸漬時間は 180sec とした。

得られた溶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)、20 μm エッチング、90 μm エッチングの3段階でめっき層を析出させることで評価用試料とした。

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 を対象とした。

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 XAFS および XRD 解析を行った。

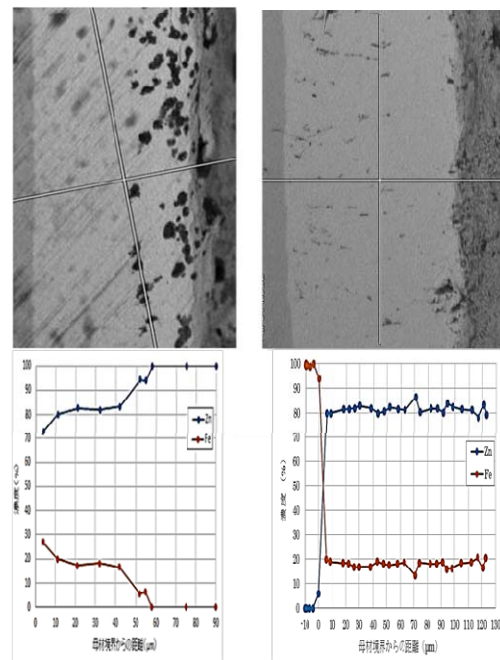
XAFS 測定には BL5S1, XRD 測定には BL8S1 (X線エネルギー: 9.16 keV) のそれぞれのビームラインを用いた。XAFS の解析によって特定原子の電子状態やその周辺構造(隣接原子までの距離等)などの情報を得ることが可能となる。

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 線侵入深さを制御でき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 1 に(a)通常の溶融亜鉛めっき及び(b)“やけ”がある溶融亜鉛めっきの断面イメージ及び Zn および Fe の断面方向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。図 1(a)においては、鉄素地から、約 50 μm までは Zn および Fe が混合しており(組成はおおよそ Zn80%, Fe20%)、それ以降めっき表面までは、ほぼ Zn 成分のみが観察された。このことから、“やけ”なし試料においては表面から 40 μm の間は純 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。

一方、図 1(b)においては、鉄素地からめっき表面まで Zn および Fe が混合しており、その組成はおおよそ Zn80%, Fe20%でほぼ一定になっていることが確認された。この結果より、“やけ”状態の表面には、Zn の他に Fe 成分が析出していることが明らかとなった。



(a) やけなし

(b) やけあり

図 1 Zn めっきの断面イメージ及び断面の組成プロファイル

図 2 に亜鉛めっきの表面および各エッチング面の 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、Zn 相に加えて FeZn_{13} 相もしくは FeO 相が析出していることが観察されたが、どちらであるかは判別が困難であった。また、 $20\ \mu\text{m}$ エッチング表面および $90\ \mu\text{m}$ エッチング表面でも、Zn めっきにおける合金層として知られる FeZn_{13} 相もしくは FeO 相と思われる結晶相の析出が認められたが、明確な判別は困難であった。

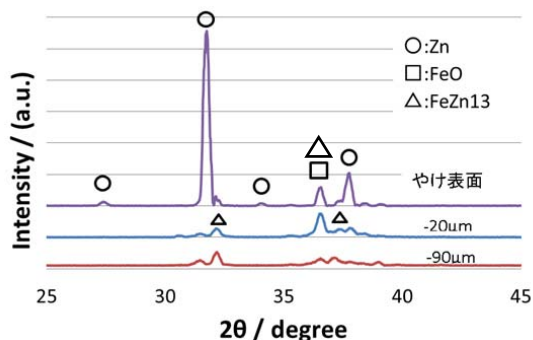


図 2 “やけ” Zn めっきの各エッチング面の XRD 測定結果

これらのことを明らかにするため、図 3 に溶融亜鉛めっきにおける“やけ”の有無による Zn 原子の動径分布関数の比較結果を示す。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)。“やけ”のない通常の亜鉛めっき表面においては、Zn 原子から約 $2.3\ \text{Å}$ 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。一方、“やけ”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、“やけ”なしめっき表面同様、Zn-Zn 結合が支配的であるとともに、Zn-Fe

結合が観察されなかった。この結果より、溶融亜鉛めっきの“やけ”表面には Zn-Fe 結合を有する化合物は析出していないということが想定される。

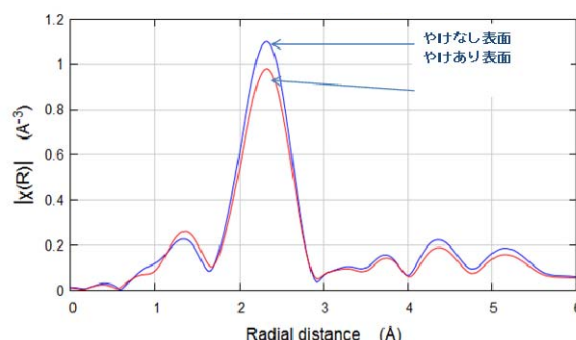


図 3 “やけ”の有無による動径分布関数の比較 (Zn 吸収端)

図 4 に溶融亜鉛めっきにおける“やけ”の有無による XRD プロファイルの比較を示す。図より、通常の“やけ”のない亜鉛めっき表面においては、ほぼ Zn 相のみからなるのに対し、“やけ”のあるめっき表面においては 37.5° に Zn 相以外のピークが観察された。図 2 より、このピークは、 FeZn_{13} 相もしくは FeO 相と思われるが、図 3 の XAFS 結果において“やけ”のあるめっき表面においては Zn-Fe 結合が存在していないことが示唆されている。

以上の結果より、“やけ”のある溶融亜鉛めっき表面においては、合金層として FeZn_{13} 相が存在するのではなく、Zn と Fe (もしくは FeO) が個別に存在していることが予想された。

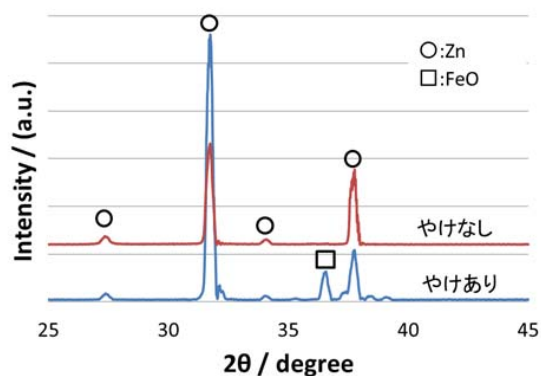


図 4 “やけ”の有無の XRD プロファイル比較

4. まとめ

シンクロトロン光を用いて、“やけ”のある溶融亜鉛めっきの表面構造の解析を、XAFS および XRD 測定により行った。その結果、“やけ”のある亜鉛めっき表面においては、Zn 相に加えて FeO 相が混在している状態であることが予想された。

これより、亜鉛めっきの“やけ”現象のより詳細な解析が可能となり、亜鉛めっきの構造解析において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変え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) 日本鉄鋼協会編, 建築用溶融亜鉛めっき構造

物の手引き, p20-p25(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) 庄山昌志ほか;”シンクロトロン光による亜鉛めっき層の解析“,平成 27 年度三重県工業研究所研究報告, No.40, p.86-89(2016)

4) 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, Vol.84, No.10, 727(1998)

5) 村上和美ほか:”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 No.228 p6-p11 (2002.10)

6) 三吉康彦:”亜鉛系めっき鋼板”, 実務表面技術, Vol.35, No.1 p22(1988)

7) 小端高行: 溶融亜鉛めっきの“やけ”について, 安治川技報, Vol.8(2002)